

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 18 novembre 1906.

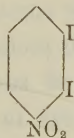
F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

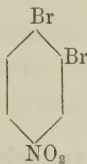
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Sesta nitrobijodobenzina*. Nota del Socio G. KÖRNER e del dott. CONTARDI.

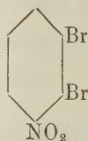
A completare la serie delle nitrobijodobenzine mancava ancora quella che risponde alla formola:



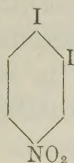
In una Nota precedente (Rend. Acc. Lincei, XV, serie 5^a, 1° sem., fasc. 10) abbiamo mostrato che nitrando ortotibromobenzina si formano contemporaneamente i due isomeri:



e



Nella nitrazione della ortobijodobenzina non si riuscì invece che ad avere un sol derivato nitrico (Rend. Ist. Lombardo, serie 2^a, vol. XIX, fasc. 15 e 16, Körner e Wender) fondente a 112°,5 e al quale spetta la formola:

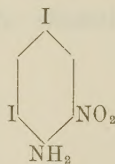


Noi abbiamo applicato la stessa reazione, di cui ci servimmo per la preparazione sintetica della nitrobibromobenzina 1. 2. 3., per ottenere la bijodonitrobenzina corrispondente. A tale scopo si sciolsero gr. 10 di nitroamidossolfonato di bario in gr. 300 di acqua e la soluzione venne trattata colla quantità calcolata di solfato potassico (una molecola di solfato potassico per una molecola di sale di bario): il liquido, filtrato per separarlo dal solfato baritico precipitato, venne trattato con cc. 20 di acido cloridrico concentrato e gr. 1.4 di jodato potassico.

Si riscaldò il tutto a 80° circa, indi poco a poco si aggiunse una soluzione di gr. 4 di jodio in cc. 3 di potassa al 25 %. Il sale potassico jodurato risultante si separa dal liquido acquoso trasformandolo nel corrispondente sale baritico per aggiunta della quantità calcolata di cloruro baritico. Per raffreddamento si deposita una sostanza cristallizzata in lamine giallo-arancio splendenti.

Assai difficilmente si può liberare l'acido allo stato puro dal suo sale di bario; occorre impiegare acido solforico della concentrazione del 20 % in quantità calcolata e riscaldare la miscela a bagno maria per parecchie ore. L'acido libero si presenta in aghi microscopici raccolti in mammelloni di color giallo chiari. È estremamente solubile nell'acqua.

Non si può togliere il gruppo solforico in questo acido così facilmente come nel caso dell'acido nitroamidobromo-solfonico, perchè tanto per riscaldamento con acido solforico diluito, come con quello concentrato a 60° Bé., succede una decomposizione molto più profonda. Una parte del prodotto perde lo jodio e il gruppo solfonico e vi si sostituiscono due atomi di idrogeno, trasformandosi in tal modo la sostanza in ortonitroanilina, mentre un'altra parte si trasforma nella bijodonitroanilina:



una piccola quantità dell'acido perde solo il gruppo solfonico ed al suo posto si sostituisce un atomo di idrogeno.

Abbiamo ottenuto il miglior rendimento sospendendo il sale baritico in un grande eccesso di acido solforico a 60° Bé. e, riscaldando a bagno d'olio a 120°-130° per circa tre ore. Il prodotto della reazione venne versato in acqua. La parte solida separatasi raccolta ed essiccata venne estratta con alcool bollente. Per raffreddamento la soluzione alcoolica deposita sottili aghi di color giallo-arancio che, ricristallizzati, fondono a 152°.

Le acque madri alcooliche evaporate e separate per quanto è possibile

da questo prodotto vengono, dopo eliminato completamente l'alcool, distillate in corrente di vapor acqueo.

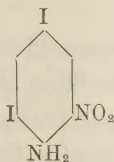
Nel distillato passa una sostanza giallo-rossa, che, raccolta e cristallizzata dall'alcool, si presenta in aghi o scagliette rosso-arancio fondenti a 122°.

La prima sostanza fondente a 152°, che all'analisi ha dimostrato essere una bijodonitroanilina, per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di idrogeno, dà la bijodonitrobenzina già nota fondente a 104°.4, alla quale spetta la formola:

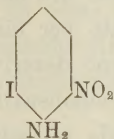


La seconda sostanza, fusibile a 122°, che dai dati analitici risulta essere una jodonitroanilina, per identica sostituzione dà la metanitrojodobenzina fondente a 35°-36°.

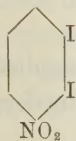
Perciò alla prima bijodonitroanilina spetterà la formola:



e alla seconda jodonitroanilina la formola:



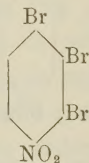
Nitrobijodobenzina 1.2.3. Sostituendo con un atomo di iodio il gruppo amidico nella nuova jodonitroanilina sopradescritta, passando attraverso il diazocomposto, si ottiene la nitrobijodobenzina:



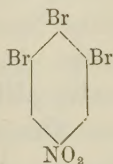
Essa si presenta, se cristallizzata dall'alcool, in lunghi aghi, marcata-mente più verdognoli degli altri isomeri, raccolti in fasci. Fonde a 110°.2. È discretamente solubile in alcool, ed in etere acetico. Distilla difficilmente con vapor acqueo.

Chimica. — *La sesta nitrotribromobenzina ed alcuni suoi derivati.* Nota del Socio G. KÖRNER e del dott. CONTARDI.

Delle sei nitrotribromobenzine previste dalla teoria, l'unica non ancora conosciuta era quella alla quale spetta la formola di struttura:



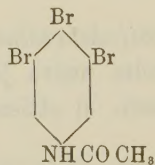
Fino dall'anno 1874 (Körner, Gaz. chimica, IV, 421) era stato notato che, per azione dell'acido nitrico sulla tribromobenzina 1. 2. 3., con ogni probabilità insieme alla tribromonitrobenzina



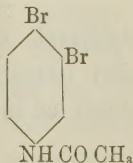
doveva essersi formato il secondo nitroderivato isomero, ma allora esso non potè essere isolato ed identificato per mancanza di materiale.

Gli esperimenti che andremo descrivendo sono diretti alla preparazione sintetica della nuova nitrotribromobenzina, onde, conosciutine i caratteri e le proprietà, poterla isolare dalla miscela.

Preparazione della tribromoacetanilide

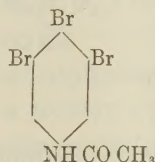


In questa preparazione venne applicata, alla bibromoacetanilide simmetrica, la reazione che servì per trasformare la metabromoacetanilide nella bibromoacetanilide:



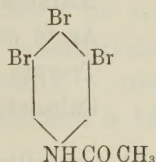
la quale fu da noi preparata in notevoli quantità per essere trasformata poi in ortobibromobenzina (Rend. Acc. Lincei, vol. XV, 1° sem. 1906, pag. 526). Si sciolsero gr. 50 di bibromoacetanilide simmetrica p. f. 230° in gr. 170 di acido acetico concentrato, la soluzione scaldata a 60° venne trattata con cc. 9 di bromo sciolto in cc. 50 di acido acetico. La reazione incomincia subito, agitando si svolge acido bromidrico, ma la trasformazione non è completa se non dopo parecchi giorni, ed è accelerata, se la miscela è lasciata esposta al sole e viene di frequente agitata.

Scoloratasi completamente la soluzione acetica, la massa si versa in molta acqua fredda, si raccoglie il precipitato su filtro, si lava e si essicca. Dopo tre cristallizzazioni dall'alcool, in cui è poco solubile, si ottiene la tribromoacetanilide



assolutamente pura e scevra da tetrabromoacetanilide, che in tracce si forma nella reazione. Essa è, come è noto, poco solubile nell'alcool e nell'etere; e da questo ultimo solvente, per lenta evaporazione di una soluzione satura a freddo, si può avere in sottilissimi e lunghi aghi bianchi, dello splendore del raso, fusibili a 255°-256°. Disacetilata per ebullizione con potassa alcoolica, la tribromoanilina risultante col nitrito di etile a caldo sotto pressione di circa 60 cm. di mercurio, dà come era da prevedersi, la tribromobenzina 1. 2. 3; questo fu anzi il metodo di preparazione da noi seguito per avere discrete quantità di tale tribromobenzina.

Nitrificazione della tribromoacetanilide



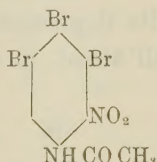
Si sciolsero gr. 50 della sopracitata tribromoacetanilide, in 200 cc. di acido solforico d. 1.8, e mantenendo fredda la soluzione si aggiunsero poco a poco gr. 8 di acido nitrico d. 1.54, sciolti in 50 cc. di acido solforico puro concentrato. La miscela, lasciata a sè per circa un'ora, venne in seguito versata su ghiaccio finamente diviso.

La massa solida separatasi, raccolta su filtro e lavata, venne cristallizzata due volte da alcool, ed in seguito dal benzolo; la sostanza da entrambi i solventi si separa in aghi quasi bianchi; dall'etere etilacetico per lenta evaporazione la si può avere in prismi piccoli raggruppati in mammelloni bianchi, fusibili a 229°-230°.

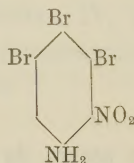
La determinazione dell'azoto ha dato:

Sostanza impiegata	gr. 0.2384
Azoto cc. 14 $t^{\circ} = 18$ h^m a $0^{\circ} = 760$	
Trovato	N % 6.9
Calcolato per $C^8 H^5 O^3 N^2 Br^3$	N % 6.7

Dato il punto di partenza, essendo entrato, come dimostra l'analisi, un solo gruppo nitrico, per questa nitrotribromoacetanilide non è teoricamente possibile che la formola di struttura:



Tribromonitroanilina



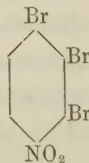
Se si scioglie la sopradescritta nitrotribromoacetanilide in acido solforico concentrato, e la soluzione si mantiene a 100° per due ore (non si può in questo caso operare la disacetilazione a temperatura superiore a 100° perchè la sostanza reagisce coll'acido sorforico caldo decomponendosi) e si versa indi la soluzione solforica in acqua fredda, si ottiene un prodotto giallo pulverulento che, cristallizzato due volte dall'alcool, fonde a 134° .

La determinazione dell'azoto ha dato:

Sostanza impiegata	gr. 0.2055
Azoto cc. 13 $t^{\circ} = 20$ h^m a $0^{\circ} = 750$	
Trovato	N % 7.50
Calcolato per $C_6 H_3 O_2 N_2 Br_3$	N % 7.46

La nitrotribromoanilina ottenuta si presenta, se cristallizzata da alcool, in aghi giallo arancio; da una soluzione satura a freddo nell'etere acetico si ottiene, per lenta evaporazione del solvente, in aghi sottili giallo-rossi splendenti, e raccolti in ciuffi.

Nitrotribromobenzina



Sostituendo al gruppo amidico della nitrotribromoanilina fondente a 134° un atomo di idrogeno si ottiene la nitrotribromobenzina ancora mancante nella

serie. Tale sostituzione avviene abbastanza facilmente sciogliendo l'anilina in alcool assoluto, e riscaldando la soluzione alcoolica sotto pressione di circa 60 cm. di mercurio, in presenza di nitrito di etile.

Il prodotto della reazione, evaporato l'alcool, viene purificato, distillandolo in corrente di vapore.

Nel distillato si ha una sostanza cristallina bianca, che cristallizzata dall'alcool si fonde a 85°.4.

La determinazione dell'azoto ha dato:

Sostanza impiegata	gr. 0.2664
Azoto cc. 9.2 $t^{\circ} = 14$ $h^m = 750$	
Trovato	N % 4.02
Calcolato per $C_6H_2O_2NBr_3$	N % 3.88

Proprietà. La nuova tribromonitroanilina è discretamente solubile nell'alcool, molto più a caldo che a freddo; e tanto per raffreddamento, come per lenta evaporazione di una soluzione satura a freddo, si separa da questo solvente in aghi sottili, leggermente verdognoli, dello splendore del raso. È pure facilmente solubile nel benzolo, nell'etere acetico, nell'etere etilico, ma da tutti questi solventi non siamo riusciti ad ottenerla in cristalli misurabili; distilla assai difficilmente col vapor acqueo e sublima a stento.

*Azione dell'ammoniaca alcoolica
sopra la nitrotribromobenzina 1. 2. 3. 4.*

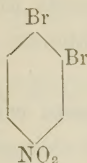
Riscaldata la nuova nitrotribromobenzina (gr. 5) in tubo chiuso, con ammoniaca alcoolica (cc. 45) alla temperatura di 145°, (a 100° non reagisce) e mantenendo il tubo a tale temperatura per due o tre ore, per raffreddamento della soluzione si separa una sostanza cristallizzata in aghi piatti di color giallo oro. Evaporato l'alcool ammoniacale, e cristallizzato il residuo dell'alcool puro, si ottiene un prodotto fondente a 149°.

Sottoposto alla determinazione dell'azoto ha dato:

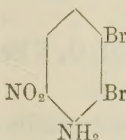
Sostanza impiegata	gr. 0.2282
Azoto cc. 19 $t^{\circ} = 20$ h^m a 0° = 740	
Trovato	N % 9.48
Calcolato per $C_6H_4O_2N_2Br_2$	N % 9.47

La nitrobibromoanilina in questione, per lenta evaporazione di una sua soluzione in acetato etilico, si ottiene cristallizzata in grossi aghi piatti lanceolati, raggruppati a fascio, dicroici, rossi per incidenza, gialli per trasparenza; non è distillabile col vapore. La determinazione della sua formola

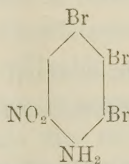
di struttura venne fatta sostituendo in essa il gruppo amidico con un atomo di idrogeno, si ottiene così la già nota nitrobibromobenzina.



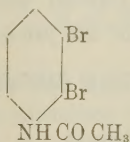
fondentesi a 57°.8. Questa trasformazione basta da sola a dimostrare che la bibromonitroanilina fondente a 149° non può avere che la formola di struttura:



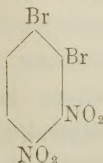
A maggior riconferma di questa formola sta il fatto, che se la nitrobibromoanilina sopradescritta si tratta in soluzione acetica con bromo, (molecola a molecola) un nuovo atomo di alogeno entra nel nucleo, e si ottiene la già nota nitrotribromoanilina fondentesi a 162°.5 (Körner, Gaz. chimica, IV, 364):

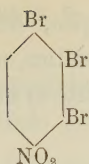


La nitrobibromoanilina sopra descritta venne ancora ottenuta per due altre vie, come vedremo in un'altra Nota, cioè, per nitrurazione della bibromacetanilide

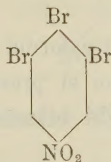


e per riscaldamento con ammoniaca alcoolica della binitrobibromobenzina fondente a 109°-110°.

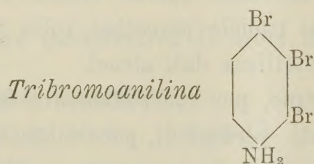
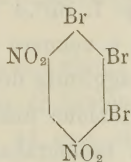


La nitrotribromobenzina  venne inoltre ottenuta per nitratura

diretta della tribromobenzina 1.2.3; anzi questa sostanza, operando nelle condizioni seguenti, costituisce la parte principale del prodotto di reazione. Si introducono gr. 20 di tribromobenzina 1.2.3 in gr. 40 di acido nitrico concentrato d. 1.54, cercando di mantenere la miscela ad una temperatura non superiore ai 110°. Cessata la reazione si versa il tutto in acqua; il prodotto oleoso separatosi, ripetutamente lavato con acqua fredda, ben presto si solidifica: si raccoglie e si cristallizza dall'alcool. Per raffreddamento della soluzione alcoolica si separa la tribromonitrobenzina fondente a 85°; dopo una nuova cristallizzazione è assolutamente pura. Nelle acque madri insieme ad una discreta quantità del prodotto sopra citato si trova anche in piccola quantità il suo isomero fondente a 111°.9



Se però la nitratura della tribromobenzina si fa a caldo, o si nitrano in una sol volta più di 20 gr. di tale prodotto, in modo che la temperatura salga sopra i 100°, allora insieme alla tribromonitrobenzina fondente a 85°.4, si riscontra anche la binitrotribromobenzina fondente a 150° che descriveremo in seguito ed alla quale spetta la formola:



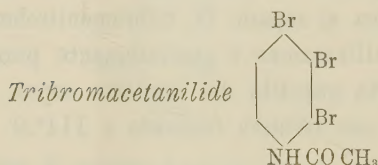
Il cloruro stannoso in soluzione cloridrica riduce la tribromonitrobenzina fondente a 85°.4, nella corrispondente anilina.

La base precipitata dalla potassa, separata dal liquido alcalino, viene purificata per distillazione in corrente di vapore, ed in seguito, cristallizzata

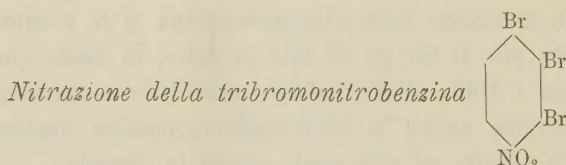
da alcool diluito. È base poco energica, difficilmente solubile nell'acqua, solubilissima nell'alcool, nell'acetato etilico, nel benzolo, meno nella ligroina e nell'etere di petrolio; dall'alcool diluito si ottiene cristallizzata in laminette bianche fusibili a 100°.6.

La determinazione quantitativa dell'azoto ha dato:

Sostanza impiegata	gr. 0.3528
Azoto cc. 13.6 $t^{\circ} = 31$ h^m a $0^{\circ} = 748$	
Trovato	N % 4.4
Calcolato per $C_6H_4NBr_3$	N % 4.24



L'anidride acetica bollente trasforma la nuova tribromoanilina nel corrispondente derivato acetilico; esso si presenta se cristallizzato da alcool, in cui è poco solubile, in lunghi aghi bianchi, piatti, fusibili a 160°.



Gr. 50 di tribromobenzina p. f. 85°.4 vennero disciolti in gr. 150 di acido nitrico concentrato d. 1.54 e vennero aggiunti alla soluzione gr. 200 di acido solforico concentrato. L'aggiunta dell'acido solforico fa separare una discreta quantità di olio dalla soluzione nitrica.

Si mantenne la miscela alla temperatura di 130°, a bagno d'olio, per circa 7 ore. Il liquido acido venne quindi versato in acqua. L'olio che si separa si solidifica tosto, si rifonde parecchie volte sotto acqua bollente, si raccoglie su filtro e si cristallizza dall'alcool.

Si ottengono da principio, per raffreddamento della soluzione alcoolica, brevi aghi piatti, splendenti, verdognoli, poco solubili nell'alcool, che, ricristallizzati da nuovo alcool, si fondono costantemente a 150°.

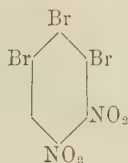
Le acque madri concentrate, insieme a nuove quantità di questo primo prodotto, diedero anche, in tracce, un secondo prodotto in lamine quasi bianche fondenti a 162°.4. Da 100 gr. di miscela si poterono separare gr. 0.250 di questo secondo prodotto.

Sottoposta la prima sostanza p. f. 150° alla determinazione dell'azoto ha dato:

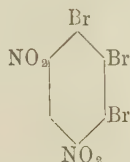
Sostanza impiegata	gr. 0.2524
Azoto cc. 15.5 $t^{\circ} = 20$ h^m a $0^{\circ} = 748$	
Trovato	N % 7.08
Calcolato per $C_6HBr_3(NO_2)_2$	N % 6.9

Essa si presenta, se cristallizzata dell'alcool per lenta evaporazione, in prismetti o in aghi piatti, giallo-verdognoli, molto solubili nel benzolo, nell'acido acetico, nell'acetone, nel cloroformio, meno nella ligroina e nell'alcool.

Il secondo prodotto separatosi dimostrò all'analisi essere esso pure una tribromobinitrobenzina, e per le proprietà fisiche e chimiche si deve ritenere la già nota binitrotribromobenzina descritta da Loring Jackson e A. H. Jike (Ber. XXXV, 1133).



Per l'altra binitrotribromobenzina si può per esclusione ammettere senz'altro la formola di struttura:



Noi siamo però riusciti a dimostrare nel seguente modo che tale deve essere la formola.

Trattando la binitrotribromobenzina in questione con ammoniaca alcoolica a 100°, in essa un atomo di bromo viene per tale trattamento sostituito con un gruppo amidico, ed essa si trasforma in una binitrobibromoanilina fondentesi a 219°.

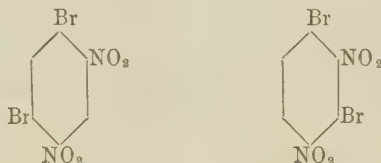
La determinazione quantitativa di azoto ha dato:

Sostanza impiegata	gr. 0.0874
Azoto cc. 10.4 $t^{\circ} = 19$ $h^{\circ} = 750$	
Trovato	N % 13.04
Calcolato per $C_6HBr_2(NO_2)_2NH_2$	N % 13.03

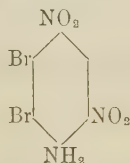
Essa si presenta in sottili aghi giallo zolfo, pochissimo solubili in alcool anche al caldo, nell'etere, nell'etere acetico, discretamente solubili in ben-

zolo; non distilla col vapor d'acqua, si scioglie senza alterarsi nell'acido nitrico d. 1.38. Non ci fu possibile sostituire il gruppo amidico con un atomo di idrogeno passando per il diazocomposto.

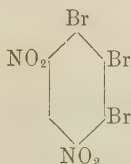
La binitrobibromoanilina ottenuta è però in tutto identica a quella che si ottiene bromurando la binitrobromoanilina fondentesi a 178°.4 ed ottenuta quest'ultima riscaldando a 100° la binitrobibromobenzina p. f. 117° (Körner, Gaz. chimica, IV, 309) per la quale sono possibili solo le due formole:



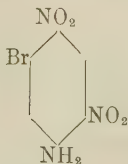
perchè fu dimostrato che tanto i due gruppi nitrici, quanto i due atomi di bromo sono tra loro in posizione meta. In posizione meta dovranno pure essere i due gruppi nitrici nella binitrotribromoanilina fondentesi a 219°, per cui, dato il punto di partenza, alla binitrobibromoanilina spetta la formola:



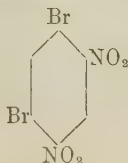
alla binitrotribromobenzina p. f. 150° la formola:



e contemporaneamente viene dimostrata per la bromobinitroanilina p. f. 178° la formola:

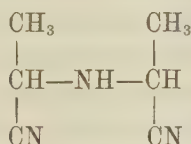


per cui la binitrobibromobenzina p. f. 117°, non può avere che la formola:



Chimica. — *Intorno all'azione dell'acido cianidrico sull'ammonialdeide*. Nota del Socio GIACOMO CIAMICIAN e di PAOLO SILBER.

Sopra a questo argomento esiste una lunga serie d'osservazioni di diversi autori, che noi non staremo qui ad enunciare singolarmente; ci limiteremo invece a citare brevemente soltanto quei lavori che stanno col nostro in stretta relazione. Dopo gli studi fondamentali di Adolfo Strecker, E. Erlenmeyer e S. C. Passavant ⁽¹⁾ dimostrarono che per azione dell'acido prussico al 30 % sull'aldeide ammoniacale in presenza d'acido cloridrico o solforico si forma, oltre all' α -aminopropionitrile ed altri composti, l' α -iminopropionitrile:



che già Urech ⁽²⁾ aveva ottenuto dall'ammonialdeide con cianuro potassico ed acido cloridrico. Ma ancora prima delle ricerche dei due suindicati autori (E. e P.) W. Heintz ⁽³⁾ aveva descritto un'acido cristallino, avuto per caso ed in modo che egli non ha saputo ben precisare, che con quel nitrile doveva stare in stretta relazione. Di questo acido cristallino Heintz preparò tutta una serie di sali, ma del primo non dette nè il punto di fusione, nè altre indicazioni atte a caratterizzarlo sufficientemente. Ora Erlenmeyer e Passavant, saponificando il loro nitrile, ebbero un acido che secondo loro sarebbe invece amorfo. Da qui tutta l'incertezza, che intorno alle relazioni fra queste sostanze, rimase fino ad ora nella letteratura. Recentemente Marcel Delépine ⁽⁴⁾ si occupò di questo argomento in una serie di lavori, ricchi di molte pregevoli osservazioni, ma sul punto per noi essenziale, non credette di dover insistere in modo esauriente. Egli, saponificando l'iminopropionitrile con barite, ottiene un acido cristallino e senza darne il punto di fusione nè analizzarlo, lo considera, senz'altro, identico a quello di Heintz. Così egli crede risolta la questione.

Ora c'è sopra tutto da osservare che l' α -iminopropionitrile, come il corrispondente acido α -iminopropionico, contengono due atomi di carbonio asim-

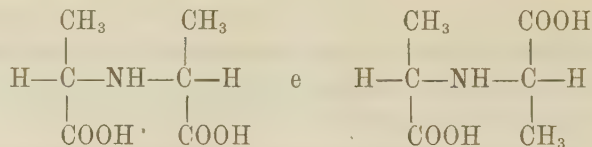
⁽¹⁾ Liebigs Annalen der Chemie, 200, 120 (1880).

⁽²⁾ Berichte, 6, 1114.

⁽³⁾ L. Annalen der Chemie, 160, 35 (1871); 165, 44 (1873).

⁽⁴⁾ Centralblatt, 1904, I, 157, 353, 360 e segnatamente Bull. soc. chim. Paris, [3] 29, 1190 (1903).

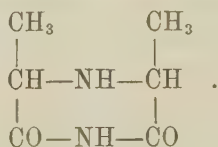
metrici uguali tra di loro e che devono però presentare le stesse isomerie degli acidi tartrici:



Di acidi α -iminopropionici ne devono dunque esistere due, uno racemico sdoppiabile e l'altro inattivo, come l'acido mesotartrico, e però la questione era tutt'altro che risolta.

A questo punto stavano le cose, quando noi abbiamo incominciato le nostre esperienze. Scopo delle medesime era stato da principio quello di vedere se la luce determinasse sulle aldeidi e l'acido prussico un'azione che andasse oltre alla formazione delle semplici cianidrine, ma siccome le prove fatte dimostrarono che le cianidrine aldeidiche resistono all'azione della luce in soluzione diluita acquosa anche in presenza di acidi organici, abbiamo tentato l'azione dell'acido prussico sui composti aldeidici ammoniacali, e ciò tanto più volentieri che le vecchie esperienze di Erlenmeyer e Passavant ⁽¹⁾ stavano ad indicare che la luce non fosse senza effetto sul contegno di questi corpi. Questo effetto però non è specifico e riguarda, come si vedrà, soltanto l'andamento quantitativo della reazione, che si compie anche all'oscuro sebbene con minore velocità. Facendo agire sull'ammonialdeide l'acido cianidrico diluito al 3 % si formano, tanto alla luce che all'oscuro, ma con rendimenti diversi, le seguenti sostanze:

Due composti isomeri della formola $\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_3 \text{N}_2$, di cui quello meno solubile nell'acqua fonde a 232° , mentre il più solubile fonde a 210° , una sostanza, solubile nell'etere, fusibile a 186° della formola $\text{C}_6 \text{H}_{10} \text{O}_2 \text{N}_2$ ed alanina. Oltre a questi corpi bene cristallizzati e facili a caratterizzarsi, si producono in notevoli quantità materie amorfe gommose, non direttamente definibili. I due composti della formola $\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_3 \text{N}_2$ sono le *monoamidi* dei due *acidi α -iminopropionici* suddetti, e precisamente all'amide fusibile a 232° corrisponde l'acido meno solubile che fonde a 254 - 255° , all'altra amide, che fonde a 210° , il secondo acido dal punto di fusione 234 - 235° . Il composto della formola $\text{C}_6 \text{H}_{10} \text{O}_2 \text{N}_2$ non è altro che l'*imide* corrispondente all'acido fusibile a 234 - 235° e però all'amide p. f. 210° . La sua costituzione sarà da esprimersi nel seguente modo:



(¹) Vedi la citata Memoria.

Ora è evidente che, malgrado tutti gli studi fatti finora sul famoso α -iminopropionitrile di Erlenmeyer e Passavant, non era possibile decidere a quali dei due acidi esso corrispondesse o se fosse un miscuglio dei due isomeri. Noi abbiamo dovuto ripetere le esperienze dei citati autori ed abbiamo trovato che la saponificazione del detto nitrile è un processo complesso che conduce all'alanina ed all'acido che fonde a 255°. Questo è dunque senza dubbio il composto che ebbero fra le mani Erlenmeyer e Passavant e Delépine. Riguardo all'acido di Heintz, è impossibile esprimersi con sicurezza, mancando i dati necessari per definire la questione.

1. Esperienze alla luce.

Il procedimento seguito nelle nostre ricerche può essere brevemente riassunto nel seguente modo.

Noi abbiamo impiegato sempre una soluzione di acido cianidrico al 3 % ed abbiamo, tanto alla luce che all'oscuro, fatto agire in matracci di vetro bianco chiusi alla lampada. 70 gr. di ammonialdeide per ogni litro della soluzione cianidrica. In complesso vennero esposti alla insolazione dal maggio all'ottobre o novembre, 420 gr. di ammonialdeide. Ad esposizione finita il contenuto dei fiaschi è un liquido bruno nerastro, che contiene in sospensione un po' di materia carboniosa. Si nota l'odore dell'ammoniaca, ma non quello dell'acido prussico. La prima operazione, che ha la massima importanza, è quella di decolorare il liquido col nero animale, altrimenti riesce assai difficile la cristallizzazione dei singoli prodotti. Il contenuto d'ogni pallone venne però agitato ripetutamente con un buon nero animale, in modo che il filtrato abbia soltanto un lieve colore paglierino; concentrando prima a pressione ridotta a b. m. e poi sull'acido solforico nel vuoto, si ottiene così un residuo cristallino per molta parte, colorato lievemente in bruno. Esso venne anzitutto bollito a ricadere con alcool assoluto per una prima grossolana separazione di una parte insolubile (A) dalle materie solubili (B).

La prima (A), cristallizzata dall'acqua, dà subito come primo prodotto l'*amide iminopropionica*, dal punto di fusione 232°, che si separa allo stato puro senza difficoltà; nelle acque madri si rinvennero poi, oltre alla detta amide, ma in quantità minore, l'altra *amide*, che fonde a 210° ed infine, quale più solubile, l'*alanina*.

La porzione solubile nell'alcool (B), liberata dal solvente e seccata nel vuoto, ha l'aspetto di una massa bruna, gelatinosa e deliquescente. Per separare le sostanze in essa contenute venne trattata in soluzione di alcool assoluto con etere anidro; si forma così un'abbondante precipitato amorfo caseoso (*a*), mentre resta sciolta nel liquido una parte che chiameremo *b*. Il precipitato (*a*) attira facilmente l'umidità, però con poca acqua va in deliquescenza e lo sciroppo risultante diventa lentamente in parte cristallino;

i cristalli liberati dalle sostanze gommose, sono dati dall'*amide* fondente a 210° , che in questa frazione è contenuta abbondantemente. La frazione *b*, liberata dal solvente è anche essa sciropposa; per trattamento con benzolo si può estrarre da essa una sostanza cristallina, che è l'*imide* fusibile a 186° .

Nel seguente specchietto sono indicate le quantità dei diversi prodotti, ottenuti nelle singole preparazioni, riferite sempre a 70 gr. di ammoniadeide ed un litro di soluzione cianidrica al 3 %.

Numero d'ordine	Prodotto totale	FRAZIONE A		FRAZIONE B			
		Complessiva	Amide 232° separata direttamente	Complessiva	Porzione <i>a</i>		Porzione <i>b</i> complessiva
					Amide 210°	Sostanze gommose	
1 ^a	94 gr.	22,0 gr.	12,7 gr.	67,0 gr.	7,6 gr.	28,7 gr.	10,0 gr.
2 ^a	71 "	16,6 "	7,4 "	52,5 "	7,0 "	20,2 "	10,5 "
3 ^a	76 "	19,5 "	11,4 "	58,5 "	10,2 "	25,0 "	10,8 "
4 ^a	80 "	16,2 "	7,2 "	60,0 "	8,5 "	22,0 "	10,5 "
5 ^a	80,5 "	17,8 "	7,7 "	58,5 "	10,0 "	24,0 "	10,5 "
6 ^a	76,0 "	19,5 "	12,8 "	(¹)	10,5 "	21,2 "	11,1 "
Medie	79,6 gr.	18,6 gr.	9,9 gr.	59,3 gr.	9,0 gr.	23,5 gr.	10,6 gr.

LE SOSTANZE DELLA FRAZIONE A. — Bollendo a ricadere il prodotto greggio con alcool assoluto (250 cc. per il prodotto d'ogni matraccio) la massa si spappola e si deposita una polvere cristallina, che si raccoglie su filtro. Nel liquido rimangono le sostanze B di cui diremo più avanti. La parte cristallina purificata dall'acqua dà per concentrazione l'amide 232° « separata direttamente » dello specchietto soprastante. Dalle singole esperienze si ebbe un totale di 116,6 gr. di sostanze insolubili nell'alcool, e da queste 59 gr. dell'amide fusibile a 232° .

La *monoamide* α -iminopropionica p. f. 232° , $C_6H_{12}O_3N_2$, cristallizza dall'acqua in tavole esagonali, in cui è poco solubile. La sua soluzione acquosa è acida e dà una bellissima reazione del biureto. Negli altri ordinari solventi non si scioglie. Essa corrisponde, come s'è detto, all'acido che fonde a $254-255^{\circ}$, di cui trattiamo separatamente.

Le acque madri della amide ora descritta, danno, per concentrazione ulteriore, ancora di questo composto, ma in fine si rapprendono in una massa formata da aghetti bianchi e sottili. Il prodotto complessivo era di 48 gr. Con un lungo e paziente lavoro di cristallizzazioni frazionate dall'acqua e dall'alcool allungato, abbiamo potuto separare dall'amide p. f. 232° una

(¹) La quantità non venne determinata.

nuova sostanza bene definita, che si è presentata in fine in prismi senza colore. Questi sono formati dall'altra *amide* α -*iminopropionica*, che fonde a 210° e che si trova più abbondantemente contenuta nella frazione B, dove sarà ulteriormente descritta.

Come prodotto più solubile della frazione A abbiamo per ultimo potuto riconoscere l'*alanina* che si accumula nelle ultime acque madri (gr. 7). Si ebbe in forma di mammelloncini bianchi, fusibili a 270° e completamente sublimabili.

Prima di procedere alla descrizione delle sostanze contenute nella frazione B, vegliamo intercalare qui un capitolo per trattare dell'acido corrispondente all'amide p. f. 232° .

L'*acido iminopropionico*, *fusibile a* 255° . — Bollendo con barite l'amide p. f. 232° si ha con forte svolgimento di ammoniacca e per il consueto trattamento del liquido limpido risultante, un sale baritico della composizione



che, purificato dall'alcool diluito e poi dall'acqua, si presenta in aghetti raggruppati, non molto solubili. Trattato colla voluta quantità d'acido solforico, dà un prodotto che si presenta in grossi cristalli che a tutta prima fondono a $249\text{--}250^\circ$, ma poi per ulteriore purificazione dall'acqua, a $254\text{--}255^\circ$ con sviluppo gassoso. Da 16 gr. di amide si ebbero gr. 15,8 di questo acido che ha la composizione



La saponificazione dell'amide suddetta può farsi anche coll'acido cloridrico, tanto scaldando in tubo a 140° , quanto anche per semplice prolungata ebollizione a ricadere. Si ha così assieme a cloruro ammonico, il cloridrato, che si separa dal primo per trattamento con alcool assoluto. Dal sale cloridrico che facilmente si idrolizza, si ottiene l'acido α -iminopropionico libero per successivo trattamento con solfato argentario, idrogeno solforato, barite ed acido solforico. Il prodotto così preparato fondeva a $249\text{--}250^\circ$.

L'acido α -iminopropionico p. f. $254\text{--}255^\circ$, non è molto solubile nell'acqua, poco nell'alcool allungato, punto in quello assoluto e negli altri solventi ordinari. La soluzione acquosa è intensamente acida. Col cloruro di benzoile, operando secondo E. Fischer ⁽¹⁾, non potemmo ottenere un composto benzoilico; del pari non ci fu possibile di combinarlo coll'isocianato di fenile. Il cloridrato è molto solubile e la sua soluzione acquosa non precipita, nè col cloruro di platino, nè con quello d'oro, nè coll'acido picrico.

⁽¹⁾ *Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine*. Berlin, 1906.

Esso si comporta con gli alcali come *monobasico*; operando colla fenolfaleina, la colorazione comparisce già dopo avere aggiunto poco più d'una molecola di potassa e questa soluzione contiene il

sale monopotassico, $C_6H_{10}O_4N \cdot K$, che per aggiunte d'alcool al liquido acquoso concentrato precipita in prismetti senza colore.

Saturando le soluzioni dell'acido con potassa od ammoniaca, si ha, per aggiunta di nitrato argentario, una polvere cristallina, formata da piccoli mammelloni di un doppio

composto argentario, $C_6H_{10}O_4N \cdot Ag + AgNO_3$; ma non si deve credere che il nostro acido non possa dare sali neutri; il

sale biargentario, $C_6H_9O_4N \cdot Ag_2$, si può ottenere in forma di precipitato gelatinoso, aggiungendo alla soluzione dell'acido, prima di trattarlo con nitrato argentario, la quantità corrispondente a due molecole di potassa od ammoniaca. Secco, forma una massa cornea grigiastrea.

Etere dietilico, $C_6H_9O_4N \cdot (C_2H_5)_2$; lo abbiamo preparato seguendo le indicazioni di E. Fischer ⁽¹⁾. Il suo cloridrato è cristallino; da questo con carbonato potassico ed etere a zero gradi si ha facilmente l'etere libero in forma di un olio denso, che a 15 mm. bolle a 123-124°. Non lo abbiamo potuto solidificare nel miscuglio d'etere ed acido carbonico solido. È quasi senza odore; solubile nell'acqua; la soluzione cloridrica non precipita nè col cloruro di platino, nè con quello d'oro, nè coll'acido picrico.

Importava, per confermare la natura di amina secondaria del nostro acido, di conoscere il suo contegno coll'acido nitroso. Abbiamo però preparato il

composto nitrosilico dell'etere dietilico, $C_6H_8O_4(C_2H_5)_2N \cdot NO$, trattando la soluzione cloridrica o solforica dell'etere con nitrito sodico. Si separa tosto un olio giallognolo, che, purificato convenientemente, passa a 18 mm. a 177°. Esso dà una marcatissima reazione di Liebermann.

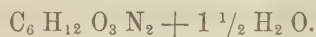
Come si è accennato nell'introduzione, e come si vedrà ancora meglio più avanti, questo acido corrisponde al nitrile di Erlemmeyer e Passavant e però la sua costituzione rimane fuori di dubbio. Siccome nessuno dei precedenti autori lo aveva caratterizzato sufficientemente, così può dirsi che esso comparisce appena ora bene accertato nella letteratura.

LE SOSTANZE DELLA FRAZIONE B. — La parte del prodotto primitivo che nel trattamento suindicato rimane sciolta nell'alcool, si presenta, dopo eliminato il solvente, in forma d'una massa gelatinosa. Questi residui delle singole esperienze vennero separatamente, dopo essere stati ben seccati nel vuoto, sciolti nell'alcool assoluto (200 cc.) e le relative soluzioni precipitate con etere anidro (1000 fino a 1200 cc.). Si ottiene così una materia bianca, amorfa caseosa (a), mentre nel liquido alcoolico etereo rimangono disciolte le sostanze (b) di cui diremo più avanti.

(1) *Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine*. Berlin, 1906.

La porzione a. Lasciando esposto all'aria il precipitato suddetto, esso va in deliquescenza ed anzi, per favorire questo processo, conviene aggiungere addirittura delle piccole quantità d'acqua. Lo sciroppo risultante, abbandonato per qualche giorno a sè stesso, cristallizza parzialmente ed in modo che si può alla pompa e su piastra porosa separare facilmente la sostanza solida dalla parte gommosa. Conviene poi, per liberarla del tutto da quest'ultima, bollirla a ricadere con alcool assoluto, in cui, una volta separata dalla gomma, la parte cristallina diventa poco solubile. I filtrati tanto acquosi che alcoolici, riuniti e portati a secco, costituiscono, « le sostanze gommose » dello specchietto che saranno trattate più avanti.

La parte cristallina è data dall'amide α -iminopropionica p. f. 210° , la di cui quantità in tutto ascendeva a 53,8 gr. Purificata dall'acqua raggiunge subito il punto di fusione indicato. Essa si separa da soluzioni acquose, non troppo diluite, in aghetti bianchi, lunghi, finissimi, che danno alla massa un aspetto feltroso; da soluzioni più diluite si può avere in prismetti allungati, raggruppati a stella. A differenza di quella fusibile a 232° , questa amide (che si rinvenne in piccola quantità anche nella frazione A) cristallizza dall'acqua in forma di idrato della composizione



Le due amidi $C_6 H_{12} O_3 N_2$ sono altresì isomere con l'alanilalanina di E. Fischer; siccome al momento in cui incominciavamo queste ricerche il detto composto non era stato ancora descritto ⁽¹⁾, così siamo assai grati all'illustre autore dei polipeptidi di averci facilitato il compito col gentile invio di un campione di alanilalanina, che egli aveva allora preparato. Così potemmo subito convincerci della differenza dei nostri prodotti da quest'ultima e ci fa risparmiare un inutile lavoro.

L'amide p. f. 210° è più solubile nell'acqua dell'altra che fonde a 232° , a stento, si scioglie a caldo, alquanto anche nell'alcool metilico ed in quello ordinario; negli altri solventi è insolubile. La sua soluzione acquosa è acida, con potassa e solfato rameico dà una colorazione azzurra. Essa corrisponde all'acido che fonde a 232° , di cui trattiamo a parte.

Le « sostanze gommose » che in totale ascendevano a ben 140 gr., non furono direttamente elaborate, non potendo da esse ottenersi in quantità apprezzabili corpi bene definiti. Per riconoscere almeno indirettamente la loro natura, ne abbiamo saponificata una parte con barite. È da notarsi che questo prodotto sviluppa già a freddo con gli alcali ammoniaci, ma senza tener conto di ciò abbiamo fatto l'idrolisi a caldo bollendo a ricadere. Si ebbe così un sale baritico gelatinoso (da 34 gr. di gomma, 46,7 gr.) da cui, con acido solforico, ottenemmo un prodotto che a poco a poco divenne in

⁽¹⁾ L'alanilalanina fonde, come ora si sa, a 276° (corr.). Vedi E. Fischer e K. Kautzsch, Berichte, 38, 2375 (1905).

parte cristallino (27 gr.). La parte solida, purificata dall'acqua, ci dette prima i noti prismi (3 gr.) fusibili a 251° dall'acido α -iminopropionico già descritto, mentre dalle acque madri si potè separare l'alanina (10 gr.). La parte maggiore del prodotto restò però sempre allo stato gommoso e per estrarre da questa ulteriori sostanze bene definite abbiamo trovato utile trasformarla in sali di rame col metodo di Heintz ⁽¹⁾.

Il sale rameico bollito con alcool assoluto cede a questo delle materie resinose e dal residuo si ebbe un prodotto che non tardò a cristallizzare. Purificato dall'acqua fondeva a $240-244^{\circ}$, ma in fine ci fu possibile ricavare dalle acque madri l'altro acido α -iminopropionico, fusibile a 235° , di cui diremo ora.

La porzione *a* è formata dunque oltre che dall'*amide p. f. 210°* , da una materia gommosa deliquescente la quale per saponificazione con barite dà un miscuglio dei *due acidi α -iminopropionici* e di *alanina*. La gomma potrebbe forse contenere i sali ammonici o le diamidi dei due acidi e quella dell'alanina; ma ciò non lo possiamo affermare con sicurezza.

L'acido α -iminopropionico fusibile a 235° . — L'*amide p. f. 210°* bollita con barite in soluzione non troppo diluita, dà, a differenza dell'altra, un precipitato cristallino che, in fine, incrosta le pareti del pallone ed è formato del *sale neutro* $C_6H_9O_4N.Ba$. Nel liquido si trova disciolto però anche il *sale acido* $(C_6H_{10}O_4N)_2Ba$, che si può avere facilmente dal primo per trattamento con anidride carbonica. Per evitare la formazione del primo, il quale una volta deposto stenta a ridisciogliersi anche in molta acqua ed impaccia la lavorazione, conviene operare in forte diluizione (ad es. per 5 gr. di amide e 25 gr. di barite, 2 litri d'acqua). Il sale acido si ottiene dall'acqua allo stato gommoso; precipitato con l'alcool diviene duro e fragile. Da questo sale si ebbe l'acido libero (da 15 gr. di amide, 12,8 gr.) il quale, purificato dall'acqua, cristallizza in prismi che fondono con sviluppo gazzoso a $234-235^{\circ}$, ed ha pure la composizione



Esso è molto più solubile nell'acqua del suo isomero e si scioglie pure nell'alcool allungato; dagli altri solventi ordinari non viene attaccato. La sua soluzione cloridrica non precipita nè col cloruro di platino, nè con quello d'oro, nè coll'acido picrico. Con gli alcali si comporta anch'esso come monobasico. Il suo ulteriore contegno corrisponde così da vicino all'altro isomero, che potremo essere brevissimi nell'ulteriore descrizione dei suoi derivati.

Il composto argentico, $2C_6H_{10}O_4N.Ag + AgNO_3$, si ottiene come l'altro, ma ha, come si vede, composizione diversa. Si presenta in squamette.

Il sale biargentico, $C_6H_9O_4N.Ag_2$, è un precipitato pulverulento.

(1) *Liebigs Annalen der Chemie*, vol. 198, pag. 49.

L'etere dietilico, $C_6H_5O_4N(C_2H_5)_2$, è un liquido oleoso, che a 15 mm. bolle a 121-122°, raffreddato si solidifica e fonde poi a — 5°. Col metodo di E. Fischer dà un derivato benzilico oleoso, che non forma coll'acido picrico un composto insolubile. Con l'acido nitroso dà anche esso il

composto nitrosilico, $C_6H_5O_4(C_2H_5)_2N.NO$, in forma di un olio colorato lievemente in giallo, che a 17 mm. bolle a 163-164°. Dà una marcatissima reazione del Liebermann.

Per tutto il suo contegno così simile a quello dell'acido fusibile a 255°, per essere bibasico e contenere il gruppo iminico, anche questo corpo deve essere considerato come un acido α -iminopropionico, che differisce dal suo isomero soltanto nella configurazione. Relativamente alla questione se esso sia già stato descritto, è difficile formarsi un concetto preciso. Esso potrebbe essere identico all'acido di Heintz, perchè questo autore asserisce che il suo acido è molto solubile nell'acqua, ma lo è un po' meno dell'alanina ⁽¹⁾ e dà un sale baritico amorfo, che egli però non analizzò ⁽²⁾. Siccome però Heintz non ne dà il punto di fusione, e tenendo conto che questi acidi se sono impuri diventano facilmente più solubili e danno poi sali baritici che cristallizzano molto a stento, ogni affermazione sarebbe azzardata.

In ogni modo anche questo composto comparisce appena ora bene definito nella letteratura.

La porzione b. Le sostanze rimaste sciolte nel liquido alcoolico etereo, si presentano in forma d'un residuo sciropposo, che stando nel vuoto tende a cristallizzare. Per avere la parte cristallina conviene estrarre la massa secca con benzolo bollente, il quale lascia indietro una materia resinosa. L'estratto benzolico cristallizza parzialmente in modo che si può dopo qualche tempo separare i cristalli da una parte che rimane sciropposa.

I primi purificati dall'etere acetico e dal benzolo, danno pagliette o prismetti che fondono a 186°. Essi hanno la composizione



Il nuovo composto è neutro, si scioglie nell'acqua, nell'etere, nell'alcool, ed a caldo anche nell'etere acetico e nel benzolo. Da 63,5 gr. se ne ebbero 4,5 di prodotto puro. Esso è l'*imide dell'acido α -iminopropionico* p. f. 235°, perchè per saponificazione con barite dà facilmente e completamente l'acido che fonde appunto a 235°. Durante l'ebollizione con barite si separa il sale baritico neutro caratteristico per questo corpo, ed operando nel modo già descritto si ottiene l'acido p. f. 235°, con tutte le sue peculiari proprietà.

Scaldando l'amide p. f. 210° alla sua temperatura di fusione abbiamo ottenuta una massa giallastra, da cui con etere acetico potemmo estrarre l'imide fusibile a 186°; la parte che resta indietro è amorfa e non venne studiata per ora.

⁽¹⁾ L. Annalen der Chemie, 160, 37 (1871).

⁽²⁾ Ibid., 165, 52 (1873).

La materia sciropposa sopra accennata, che il benzolo estrae assieme alla imide ora descritta (40, 45 gr.), venne anche questa volta trattata con barite perchè direttamente indecifrabile. Il prodotto liberato dalla barite contiene rilevanti quantità d'*acido acetico* proveniente dall'ammonialdeide (che lo conteneva forse come acetato ammonico) e portato a secco a b. m. ha sempre l'aspetto gommoso. Anche qui condusse a buon fine la trasformazione in sale rameico col metodo di Heintz. Dal sale di rame purificato coll'alcool si potè ottenere un prodotto che fondeva a 248° , formato evidentemente in prevalenza dall'*acido iminopropionico* p. f. 255° . In quale forma esso sia stato presente nella gomma non lo potemmo decidere.

2. Esperienze all'oscuro.

Come s'è detto nell'introduzione, l'acido prussico diluito reagisce sull'ammonialdeide anche all'oscuro dando le stesse sostanze ma in rapporti diversi. Noi abbiamo conservato all'oscuro per circa 6 mesi (dal 18, V al 20, XI), due matracci contenenti ciascuno 70 gr. di ammonialdeide ed un litro di soluzione cianidrica al 3 %. Il prodotto è anche qui un liquido bruno nerastro che contiene in sospensione della materia carboniosa, d'odore ammoniacale ma non di acido prussico. L'ulteriore trattamento venne fatto come nelle esperienze precedenti e può essere omissso. Anche qui si è proceduto ad una prima separazione per ebollizione del prodotto gregio con alcool assoluto, a cui la massa presenta questa volta una maggiore resistenza.

La frazione A, non è inferiore a quella ottenuta alla luce, ma ha una composizione quantitativa assai diversa. Come s'è visto, allora essa risultò formata principalmente dall'amide p. f. 232° ; il prodotto ottenuto al buio ne conteneva invece una quantità così esigua che non si potè separarne neppure un grammo per diretta cristallizzazione dall'acqua. Tutta la frazione A corrisponde in questo caso a quella parte che, operando alla luce, è contenuta nelle acque madri dopo la separazione dell'amide p. f. 232° . Si ottiene una massa bianca formata da finissimi aghi, da cui, mercè un lungo e paziente frazionamento dall'alcool diluito, si potè a stento ottenere come corpo meno solubile l'amide p. f. 232° (soltanto 7 gr.).

In quantità relativamente maggiore si presenta invece in questo caso l'amide p. f. 210° , che ottenemmo nei soliti prismetti della composizione $C_6H_{12}O_3N_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Dalle ultime acque madri si ebbe in fine, come più solubile, l'*alanina*. La frazione B, è per quantità assai inferiore a questa ottenuta alla luce. Venne anche qui trattato in soluzione alcoolica con etere anidro, ed il precipitato caseoso formatosi, sottoposto allo stesso processo. Esso contiene pure l'amide p. f. 210° , che venne separata allo stesso modo (dai due matracci se ne ebbero soltanto 4,2 gr.), ma per la parte maggiore corrisponde alla gomme che furono già descritte a proposito delle esperienze fatte alla luce.

Senza insistere qui ulteriormente nella descrizione, crediamo sufficiente comparare nel seguente specchietto i risultati ottenuti operando alla luce ed all'oscuro. Noi riportiamo qui soltanto la media delle sei esperienze eseguite alla luce, mettendole in confronto con quelle che risultano dalle due fatte all'oscuro.

Medie delle esperienze eseguite	Prodotto totale	FRAZIONE A		FRAZIONE B			
		Complessiva	Amide 232° separata direttamente	Complessiva	Porzione a		Porzione b complessiva
					Amide 210°	Sostanze gommose	
alla luce	79,6 gr.	18,6 gr.	9,9 gr.	59,3 gr.	9,0 gr.	23,5 gr.	10,0 gr.
all'oscuro	60,7 gr.	19,9 gr.	—	36,7 gr.	2,1 gr.	24,25 gr.	8,4 gr.

Da questa comparazione risulta anzitutto che all'oscuro la quantità assoluta di prodotto è minore di circa un quarto; la minore quantità della frazione B dipende forse in parte dal fatto che l'amide p. f. 210° si ritrova in questo caso maggiormente nella frazione A. Quello che apparisce evidente è la esigua quantità di prodotti cristallini che si ottengono operando all'oscuro, e sembra inoltre che la insolazione favorisca segnatamente la formazione dell'imide p. f. 232°.

3. Esperienze a bagno maria.

Dopo quanto s'è succintamente detto nell'introduzione, appariva indispensabile ripetere le esperienze di Erlenmeyer e Passavant. Essi ottennero dall' α -iminopropionitrile, tanto con l'acido cloridrico che con la barite, un acido amorfo, deliquescente, di cui analizzarono i sali di calcio e di bario amorfi essi pure (¹). È assai strano che le loro analisi siano concordanti, perchè nella saponificazione del nitrile si forma, come ora si vedrà, anche alanina. I dati di questi autori non hanno però più che un interesse storico e vanno eliminati dalla letteratura.

Per preparare l' α -iminopropionitrile abbiamo seguito il metodo di Strecker, che, come dimostrarono Erlenmeyer e Passavant (²), conduce facilmente al prodotto voluto. Svaporando a. b. m. quantità equimolecolari di ammoniacaleide ed acido cianidrico in soluzione di circa il 12 %, fino a consistenza sciropposa, il prodotto si solidifica in parte per raffreddamento. Noi abbiamo subito ripreso la massa ancora fluida con etere e separato, per filtrazione a 0°, il prodotto solido dalla parte oleosa, di cui diremo più avanti. I cristalli purificati dall'etere fondevano a 68°, come indicano gli autori.

(¹) Liebigs Annalen der Chemie, 200, 129.

(²) Ibid., ibid., 137.

Siccome la saponificazione con l'acido cloridrico non dà migliori risultati di quella colla barite, abbiamo dato la preferenza a quest'ultima.

Durante l'ebollizione con barite (per ogni 10 gr. di nitrile, 40 di barite e 600 d'acqua), assieme all'ammoniaca si svolgono sostanze d'odore aldeidico, ciò che spiega la presenza di alanina nel prodotto, ed il liquido si colora in giallo.

Dopo il trattamento con anidride carbonica (durante il quale si libera acido cianidrico) si ottiene un sale baritico gommoso, che evidentemente E. e P. analizzarono direttamente considerandolo come sostanza unica. Esso contiene invece rilevanti quantità di *alanina*, che potè essere tolta in parte per estrazione con alcool convenientemente allungato e che ulteriormente purificata fondeva a 273°.

Dal sale baritico greggio, che intanto s'era solidificato, venne con acido solforico liberato l'acido; svaporando il liquido si ebbe subito un prodotto cristallino fondente a 240°. Purificato dall'acqua dette l'*acido α -iminopropionico* p. f. 254-255°.

Per vedere se nelle acque madri oltre all'alanina ed al detto acido, fosse contenuto anche quello fusibile a 235°, abbiamo dovuto eseguire un lungo e paziente lavoro. Abbiamo anzitutto, per trattamento con cloruro di benzile secondo E. Fischer, separata l'alanina in forma del suo composto benzoilico. Siccome i nostri acidi non danno derivati benzoilici, il prodotto rimase nella soluzione cloridrica, da cui venne separato mediante l'ossido d'argento. L'acido ricavato era però sciropposo; convenne, per purificarlo, passare per il suo sale di rame. Così si ebbe finalmente una materia cristallina che fondeva a 240°, da cui per ulteriore purificazione dall'acqua si potè ottenere l'acido fusibile a 254-255°.

L' *α -iminopropionitrile* di E. e P. nella saponificazione non dà dunque altro che alanina e l'acido *α -iminopropionico* p. f. 255°, almeno entro i limiti da noi osservati; esso sarebbe però da considerarsi come il nitrile corrispondente a questo acido.

Infine abbiamo voluto esaminare se la parte oleosa, che si forma accanto al nitrile ora studiato, contenesse anche il nitrile dell'acido p. f. 235°. Qui ci giovammo assai delle ricerche di M. Delépine (¹). Il prodotto venne frazionato nel vuoto e le porzioni superiori saponificate con barite. Ripetendo il lungo trattamento che abbiamo ora brevemente descritto, non potemmo ottenere, oltre all'alanina, che l'acido dal punto di fusione 254-255°. Senza volere escludere la possibilità che, ripetendo l'esperienza su più larga scala, si possa ottenere, anche operando a b. m., dall'acido cianidrico e dall'ammonialdeide piccole quantità dell'acido *α -iminopropionico* p. f. 235°, apparisce evidente che per questa via esso non può essere convenientemente preparato.

(¹) Bull. Soc. chim. de Paris, 29, 1184 (1903).

4. Finale.

Le esperienze che abbiamo descritte nei precedenti capitoli insegnano che l'azione lenta dell'acido cianidrico diluito (3 %) sull'ammonialdeide, dà risultati assai diversi da quelli che si possono conseguire operando rapidamente a caldo ed in soluzione concentrata. Il fatto più importante è quello di avere potuto ottenere i due acidi α -iminopropionici isomeri; noi li vogliamo distinguere fino a che la loro configurazione non sarà determinata, seguendo l'esempio di E. Fischer, con le lettere A e B e chiamare acido A α -iminopropionico quello che fonde a 255° e B α -iminopropionico quello fusibile a 235°. Non sarà inutile, crediamo, riunire in uno specchietto le proprietà più salienti di questi due acidi e dei loro derivati.

Composti	Acido A α -iminopropionico	Acido B α -iminopropionico
Acido	p. f. 254-255°	p. f. 234-235°
Sale baritico acido	aggetti raggruppati	gommoso
Sale baritico neutro	solubile nell'acqua fredda	insolubile nell'acqua fredda
Composto argenteo	$C_6H_{10}O_4N \cdot Ag + AgNO_3$	$2C_6H_{10}O_4N \cdot Ag + AgNO_3$
Sale biargentico	precipitato amorfo gelatinoso	precipitato amorfo polverulento
Etere dietilico	p. eb. 123-124° a 15 ^{mm}	p. eb. 121-122° a 15 ^{mm} ; p. f. -5°
Composto nitrosilico dell'etere	p. eb. 177° a 18 ^{mm}	p. eb. 163-164° a 17 ^{mm}
Monoamide	$C_6H_{12}O_3N_2$; p. f. 232°	$C_6H_{12}O_3N_2 + 1\frac{1}{2}H_{2O}$; p. f. 210°
Imide	—	p. f. 186°
Nitrile	p. f. 68°	—

L'isomeria di questi acidi corrisponde, come s'è detto, a quella degli acidi racemico e mesotartrico, ma, per risolvere definitivamente la questione, sono necessarie ulteriori esperienze che noi ci proponiamo di fare seguendo i metodi dati da E. Fischer per gli acidi amidati. Per ora apparisce probabile che l'acido che fonde a 255° sia il racemico, e l'altro dal punto di fusione più basso, l'inattivo.

Per ultimo, quale appendice a quanto abbiamo esposto, intorno all'azione dell'acido cianidrico sull'ammonialdeide, vogliamo aggiungere che abbiamo fatto delle esperienze anche col *composto ammoniacale dell'isovaleraldeide*. Abbiamo esposto alla luce per quasi un anno intero complessivamente 150 gr. di questo in 1300 cc. di soluzione cianidrica al 3 %. Ma anche dopo una così lunga insolazione il detto composto rimase in parte inalterato. Avvenne una rilevante resinificazione e da tutto il prodotto non potemmo ricavare che circa 2 gr. di materia cristallina.

Anche questa volta dobbiamo ricordare con gratitudine, l'intelligente ed efficace aiuto che il dott. Egisto Pavirani volle prestarci durante questo lungo e paziente lavoro.

Chimica. — *Applicazione del metodo del Rutherford all'isolamento dell'emanazione contenuta nei soffioni boraciferi.* Nota del Socio R. NASINI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Sull'estensione del metodo d'integrazione di Riemann all'equazioni lineari d'ordine n con due variabili indipendenti.* Nota del dott. P. BURGATTI, presentata dal Socio V. CERUTI.

In questa Nota mi propongo di esporre per sommi capi l'estensione del metodo d'integrazione di Riemann all'equazioni differenziali lineari dell' n -esimo ordine con due variabili indipendenti a caratteristiche reali, considerate sotto la loro forma più generale; ponendo in luce i punti essenziali che il successo del metodo assicurano, e tralasciando qualche dimostrazione e taluni calcoli, che, richiedendo lungo discorso e estesi sviluppi, mi obbligherebbero a oltrepassare i limiti dello spazio che qui mi è concesso. Spero tuttavia che la concisione non sia per nuocere alla chiarezza.

Degli autori che prima di me hanno studiato quest'argomento ricorderò il sig. Delassus ⁽¹⁾, che ha considerato il caso in cui tutte le caratteristiche si riducano a due sole reali e distinte, e il sig. Holmgren ⁽²⁾, che ha preso in considerazione le equazioni del terzo ordine sotto una forma ridotta.

1. Sia data un'equazione lineare d'ordine n con due variabili indipendenti rappresentata da

$$(0) \quad \sum_{s=0}^n \binom{n}{s} a_{0s} \frac{\partial^n z}{\partial x^{n-s} \partial y^s} + \sum_{s=0}^{n-1} \binom{n-1}{s} a_{1s} \frac{\partial^{n-1} z}{\partial x^{n-1-s} \partial y^s} + \dots + a_{n0} z = 0,$$

ove le a_{rs} sono funzioni di x e y , continue in una regione R del piano insieme alle loro successive derivate fino a quelle che qui occorre considerare. L'equazione differenziale delle caratteristiche è

$$(1) \quad \sum_{s=0}^n \binom{n}{s} a_{0s} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)^{n-s} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)^s = 0;$$

⁽¹⁾ Annales de l'École Normale, 1895.

⁽²⁾ Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik, K. Svenska Vetenskaps-Akademien, Stockholm, Band I, 1904.

noi supporremo che esse siano tutte reali e distinte nella regione R del piano. Lungo una di esse, essendo $\frac{dy}{dx} = -\frac{\partial f}{\partial x} : \frac{\partial f}{\partial y}$, si ha ancora

$$(1') \quad \sum_{s=0}^n (-1)^s \binom{n}{s} a_{0s} dy^{n-s} dx^s = 0.$$

Fissato un punto $P(x_0, y_0)$ in R, sia $\left(\frac{dx}{ds}, \frac{dy}{ds}\right)$ una direzione qualunque uscente da esso; potremo determinarne un'altra $\left(\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}\right)$ tale che sia

$$(2) \quad \sum_{r=0}^{n-1} (-1)^r \binom{n-1}{r} \left(a_{0r} \frac{dy}{ds} - a_{0,r+1} \frac{dx}{ds}\right) \left(\frac{dy}{dt}\right)^{n-1-r} \left(\frac{dx}{dt}\right)^r = 0,$$

supposto per comodo $\left(\frac{dx}{ds}\right)^2 + \left(\frac{dy}{ds}\right)^2 = 1$ e $\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 = 1$. Anzi di queste direzioni ne esisteranno $n-1$; ma noi fisseremo l'attenzione sempre sopra una di esse, la scelta essendo indifferente per ciò che segue. Se $\left(\frac{dx}{ds}, \frac{dy}{ds}\right)$ è una direzione caratteristica, si vede subito, senza entrare in particolare, che fra le $\left(\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}\right)$ soddisfacenti alla (2) ne esiste almeno una coincidente con quella.

Osservando ora che la (2) si può scrivere sotto la forma

$$\begin{vmatrix} a_{00} \frac{dy}{ds} - a_{01} \frac{dx}{ds} & \binom{n-1}{1} \left(a_{01} \frac{dy}{ds} - a_{02} \frac{dx}{ds}\right) & \dots & a_{0,n-1} \frac{dy}{ds} - a_{0n} \frac{dx}{ds} \\ \frac{dx}{dt} & \frac{dy}{dt} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \frac{dx}{dt} & \frac{dy}{dt} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \frac{dx}{dt} & \frac{dy}{dt} \end{vmatrix} = 0,$$

si trae subito

$$(3) \quad \begin{cases} \lambda_1 \frac{dx}{dt} = a_{00} \frac{dy}{ds} - a_{01} \frac{dx}{ds} \\ \lambda_2 \frac{dx}{dt} + \lambda_1 \frac{dy}{dt} = \binom{n-1}{1} \left(a_{01} \frac{dy}{ds} - a_{02} \frac{dx}{ds}\right) \\ \dots \\ \lambda_{r+1} \frac{dx}{dt} + \lambda_r \frac{dy}{dt} = \binom{n-1}{r} \left(a_{0r} \frac{dy}{ds} - a_{0,r+1} \frac{dx}{ds}\right) \\ \dots \\ \lambda_{n-1} \frac{dx}{dt} = a_{0,n-1} \frac{dy}{ds} - a_{0n} \frac{dx}{ds}, \end{cases}$$

ove $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{n-1}$ sono certi moltiplicatori, determinati per ogni determinata direzione $\left(\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}\right)$ soddisfacente alla (2). Quando $\left(\frac{dx}{ds}, \frac{dy}{ds}\right)$ rappresentano i coseni di direzione della tangente a una curva passante per P, si dirà che $\left(\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}\right)$ è una direzione *cotangente* in P alla curva stessa; fra quelle due direzioni sussistono le relazioni (3). Se la curva è una caratteristica esiste una direzione cotangente che coincide colla tangente alla caratteristica stessa; in tal caso le $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{n-1}$ sono radici di un sistema d'equazioni algebriche i cui coefficienti sono formati colle a_{0r} .

Introduciamo nelle (3) i coseni della normale alla curva in P, ponendo

$$\frac{dy}{ds} = \frac{dx}{dn}, \quad \frac{dx}{ds} = -\frac{dy}{dn};$$

poi moltiplichiamole ordinatamente per $\frac{\partial^{n-1} z}{\partial x^{n-1}}, \frac{\partial^{n-1} z}{\partial x^{n-2} \partial y}, \dots, \frac{\partial^{n-1} z}{\partial y^{n-1}}$, e sommiamo. Allora posto

$$H(z) = \sum_{s=0}^{n-1} \binom{n-1}{s} a_{0s} \frac{\partial^{n-1} z}{\partial x^{n-1-s} \partial y^s}, \quad K(z) = \sum_{s=0}^{n-1} \binom{n-1}{s} a_{0s+1} \frac{\partial^{n-1} z}{\partial x^{n-1-s} \partial y^s},$$

si ottiene

$$(4) \quad \sum_{s=1}^{n-1} \lambda_s \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial^{n-2} z}{\partial x^{n-1-s} \partial y^{s-1}} \right) = H(z) \frac{dx}{dn} + K(z) \frac{dy}{dn};$$

formula fondamentale per ciò che segue. Il primo membro è una combinazione lineare di derivate lungo la cotangente.

2. Sia ancora $P(x_0, y_0)$ un punto della regione R, e PC_1, PC_2, \dots, PC_n le n caratteristiche uscenti da P e disposte in guisa che, facendo ruotare nel senso positivo la tangente positiva in P a PC_1 , essa vada successivamente a sovrapporsi alle tangenti positive condotte per P a PC_2, \dots, PC_n . Diremo che PC_1 e PC_n sono le caratteristiche estreme, PC_2, \dots, PC_{n-2} le intermedie, e PC_s, PC_{s+1} due consecutive. Sussiste allora il teorema seguente:

Esiste una soluzione dell'equazione proposta continua insieme alle sue derivate fino a quelle dell'ordine $n-2$ (incluse) entro una cert'area compresa tra PC_1 e PC_n , tale che essa e le derivate ora menzionate acquistano sulle caratteristiche estreme valori dati a priori. Le derivate d'ordine $n-1$ sono discontinue attraverso le caratteristiche intermedie.

La frase « dare sopra una curva i valori di z e delle sue derivate fino a quelle d'un cert'ordine », che si usa qui per concisione, non vuol dire che tutti quei valori possono prendersi in modo arbitrario; ben si sa che tra loro devono essere verificate delle relazioni, per modo che basta dare i valori di una derivata per ogni ordine. S'intende poi che tutti i dati devono

essere concordanti in P , e soddisfare alle condizioni di continuità necessarie. La dimostrazione si può fare usando il metodo delle approssimazioni successive, supponendo vero il teorema per l'equazione d'ordine $n - 1$.

3. Insieme all'equazione proposta $F(z) = 0$ consideriamo la sua aggiunta

$$G(u) = (-1)^n \sum_{s=0}^n \binom{n}{s} \frac{\partial^n (a_{0s} u)}{\partial x^{n-s} \partial y^s} + \dots = 0.$$

Si ha per cose note l'identità

$$(5) \quad uF(z) - zG(u) = \frac{\partial M}{\partial x} + \frac{\partial N}{\partial y},$$

ove M e N sono espressioni che contengono u, z e le loro derivate fino a quelle d'ordine $n - 1$. Esse possono scriversi sotto varie forme; qui conviene separare i termini contenenti le derivate d'ordine $n - 1$, e ordinare il rimanente rispetto alle derivate di z . Allora con un poco d'attenzione è facile vedere che M e N si possono considerare sotto la forma seguente:

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} M &= uH(z) - (-1)^n zH(u) + \sum_{i=0}^{n-2} A_i^{(1)}(u) \frac{\partial^{n-2} z}{\partial x^i \partial y^{n-2-i}} + \\ &+ \sum_{i=0}^{n-3} A_i^{(2)}(u) \frac{\partial^{n-3} z}{\partial x^i \partial y^{n-3-i}} + \dots + A_i^{(n-2)}(u) \frac{\partial z}{\partial x} + \\ &+ A_0^{(n-2)}(u) \frac{\partial z}{\partial y} + A^{(n-2)}(u) \cdot z \\ N &= uK(z) - (-1)^n zK(u) + \sum_{i=0}^{n-2} D_i^{(1)}(u) \frac{\partial^{n-2} z}{\partial x^i \partial y^{n-2-i}} + \dots + \\ &+ D_i^{(n-2)}(u) \frac{\partial z}{\partial x} + D_0^{(n-2)}(u) \frac{\partial z}{\partial y} + D^{(n-2)}(u) \cdot z \end{aligned} \right.$$

ove in generale $A^{(s)}(u)$ e $D^{(s)}(u)$ rappresentano espressioni lineari nelle derivate di u , dall'ordine zero all'ordine s .

Sia ora S un'area limitata dal contorno σ e tutta contenuta nella regione R . Se z e u sono rispettivamente due integrali di $F(z) = 0$ e $G(u) = 0$, applicando alla (5) un noto lemma, si ha

$$(7) \quad \int_{\sigma} \left(M \frac{dx}{dn} + N \frac{dy}{dn} \right) d\sigma = 0; \quad (n \equiv \text{normale interna})$$

supposto, beninteso, soddisfatte le necessarie condizioni di continuità.

Supponiamo che, preso un punto $P(x_0, y_0)$ di S , le caratteristiche uscenti da esso siano disposte come si è detto al § 2 (e ciò per ogni punto di S). Sia C_s il solo punto in cui la PC_s incontra σ . Avremo un triangolo curvilineo $PC_1 C_n$ composto dei triangoli curvilinei $PC_1 C_2, PC_2 C_3, \dots$,

$PC_{n-1}C_n$. Considerando il contorno PC_sC_{s+1} , percorso nel senso indicato dalle lettere, porremo arco $PC_s = t_s$, arco $C_sC_{s+1} = \sigma_s$, arco $PC_{s+1} = t_{s+1}$; e allora per la (7) avremo

$$\int_{PC_s} \left(M \frac{dx}{dn_s} + N \frac{dy}{dn_s} \right) dt_s - \int_{C_{s+1}P} \left(M \frac{dx}{dn_{s+1}} + N \frac{dy}{dn_{s+1}} \right) dt_{s+1} + \\ + \int_{\sigma_s} \left(M \frac{dx}{dn} + N \frac{dy}{dn} \right) d\sigma_s = 0,$$

ove il significato dei simboli è ben chiaro. Sommando queste formule rispetto all'indice s da $s = 1$ a $n - 1$, si ottiene:

$$(8) \quad \sum_{s=1}^{n-1} \int_{PC_s} \left(M \frac{dx}{dn_s} + N \frac{dy}{dn_s} \right) dt_s - \sum_{s=1}^{n-1} \int_{C_{s+1}P} \left(M \frac{dx}{dn_{s+1}} + N \frac{dy}{dn_{s+1}} \right) dt_{s+1} = \\ = - \int_{\sigma} \left(M \frac{dx}{dn} + N \frac{dy}{dn} \right) d\sigma,$$

ove σ è percorso nel senso C_1C_n . L'integrale esteso a $PC_s (s \neq 1, n)$ nella prima sommatoria sarebbe evidentemente uguale all'integrale esteso allo stesso arco nella seconda sommatoria qualora le derivate di u e z dall'ordine zero all'ordine $n - 1$, le quali compariscono in M e N , fossero continue attraverso PC_s . Per la z supporremo che ciò avvenga, ma non per la u ; inquantochè, per raggiungere la mèta che abbiamo in vista, dobbiamo supporre che u sia una soluzione dell'equazione aggiunta rispondente al teorema del § 2; ritenendo per ora arbitrariamente scelti i dati sulle caratteristiche estreme. In questa ipotesi le derivate d'ordine $n - 1$ di u sono discontinue attraverso le caratteristiche intermedie; perciò l'uguaglianza degli integrali di cui sopra non è evidente. Tuttavia sussiste ancora. Infatti, l'espressione

$$M \frac{dx}{dn_s} + N \frac{dy}{dn_s} = u \left(H(z) \frac{dx}{dn_s} + K(z) \frac{dy}{dn_s} \right) - (-1)^n \left(H(n) \frac{dx}{dn_s} + K(u) \frac{dy}{dn_s} \right) \\ + M' \frac{dx}{dn_s} + N' \frac{dy}{dn_s} \quad (\text{vedi le (6)})$$

si può trasformare mediante la formula (4); osservando però, e questo è l'importante (vedi § 1), che il simbolo $\frac{d\mathfrak{p}}{dt_s}$ prende il significato di derivata lungo la caratteristica PC_s , giacchè $\frac{dx}{dn_s}$, $\frac{dy}{dn_s}$ si riferiscono a questa carat-

teristica. Si ha allora facilmente

$$\begin{aligned} M \frac{dx}{dn_s} + N \frac{dy}{dn_s} &= \sum_{r=1}^{n-1} \frac{d}{dt_s} \lambda_r^{(s)} \left(u \frac{\partial^{n-2} z}{\partial x^{n-r-1} \partial y^{r-1}} - (-1)^n z \frac{\partial^{n-2} u}{\partial x^{n-r-1} \partial y^{r-1}} \right) - \\ &- \sum_{r=1}^{n-1} \left(\frac{d(u \lambda_r^{(s)})}{dt_s} \frac{\partial^{n-2} z}{\partial x^{n-r-1} \partial y^{r-1}} - (-1)^n \frac{dz \lambda_r^{(s)}}{dt_s} \frac{\partial^{n-2} u}{\partial x^{n-r-1} \partial y^{r-1}} \right) \\ &+ M' \frac{dx}{dn_s} + N' \frac{dy}{dn_s}; \end{aligned}$$

e quindi

$$\begin{aligned} (9) \quad &\int_{PC_s} \left(M \frac{dx}{dn_s} + N \frac{dy}{dn_s} \right) dt_s = \\ &= \sum_{r=1}^{n-1} \left| \lambda_r^{(s)} \left(u \frac{\partial^{n-2} z}{\partial x^{n-r-1} \partial y^{r-1}} - (-1)^n z \frac{\partial^{n-2} u}{\partial x^{n-r-1} \partial y^{r-1}} \right) \right|_P^{C_s} + \int_{PC_s} \Phi_s dt_s, \end{aligned}$$

ove Φ_s non contiene più derivate d'ordine $n-1$.

Questa formula dimostra l'asserto. Si conclude dunque che nella (8) gl'integrali che compariscono nel primo membro si elidono due a due, e restano solamente il primo integrale della prima sommatoria e l'ultimo della seconda; onde si ha

$$\begin{aligned} (10) \quad &\sum_{r=1}^{n-1} \left| \lambda_r^{(s)} \left(u \frac{\partial^{n-2} z}{\partial x^{n-r-1} \partial y^{r-1}} - (-1)^n z \frac{\partial^{n-2} u}{\partial x^{n-r-1} \partial y^{r-1}} \right) \right|_P^{C_1} + \\ &+ \sum_{r=1}^{n-1} \left| \lambda_r^{(n)} \left(u \frac{\partial^{n-2} z}{\partial x^{n-r-1} \partial y^{r-1}} - (-1)^n z \frac{\partial^{n-2} u}{\partial x^{n-r-1} \partial y^{r-1}} \right) \right|_P^{C_n} = \\ &- \int_{PC_1} \Phi_1 dt_1 - \int_{PC_n} \Phi_n dt_n - \int_{\sigma} \left(M \frac{dx}{dn} + N \frac{dy}{dn} \right) d\sigma. \end{aligned}$$

Data la u come abbiamo detto, e dati i valori di z e delle sue derivate fino a quelle dell'ordine $n-1$ sopra il contorno σ , l'integrale esteso a σ si può considerare come noto. Per conseguenza se fosse possibile di scegliere i valori iniziali di u e sue derivate per modo che risultasse $\Phi_1 = 0$ lungo PC_1 e $\Phi_n = 0$ lungo PC_n , la (10) fornirebbe un'equazione d'ordine $n-2$, cui dovrebbe soddisfare la z in S ; e la risoluzione del problema di Cauchy per l'equazioni d'ordine n verrebbe così ridotta, col metodo di Riemann, alla risoluzione dello stesso problema per l'equazione d'ordine $n-2$. Ma osservando le espressioni di Φ_1 , M' e N' , e riflettendo che $\frac{du}{dt_1} = \frac{\partial u}{\partial x} \frac{dx}{dt_1} + \frac{\partial u}{\partial y} \frac{dy}{dt_1}$, è facile vedere che alla Φ_1 può darsi la forma

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= \sum_{i=0}^{n-2} \frac{\partial^{n-2} z}{\partial x^i \partial y^{n-2-i}} Q_i^{(1)}(u) + \sum_{i=0}^{n-3} \frac{\partial^{n-3} z}{\partial x^i \partial y^{n-3-i}} Q_i^{(2)}(u) + \\ &+ \dots + \frac{\partial z}{\partial x} Q_1^{(n-2)}(u) + \frac{\partial z}{\partial y} Q_0^{(n-2)}(u) + z Q^{(n-2)}(u), \end{aligned}$$

ove $Q^{(s)}(u)$ è un'espressione lineare in u d'ordine s . Ora u è una soluzione dell'aggiunta rispondente al teorema del § 2, e la scelta dei valori di u e delle sue derivate fino a quelle d'ordine $n-2$ è ancora in nostro arbitrio. Perchè risultasse $\Phi_1 = 0$ bisognerebbe scegliere quei valori in guisa che fosse $Q_i^{(s)}(u) = 0$ per ogni valore dei due indici; il che è evidentemente impossibile in generale, perchè il numero delle equazioni $Q_i^{(s)}(u) = 0$ è esuberante. Per superare questa difficoltà bisogna modificare la formula (10) mediante l'artificio che segue.

Indichiamo con K_{hi} certe espressioni da determinarsi, non contenenti la z e le sue derivate, bensì la u e le sue derivate. Allora considerando l'espressione

$$\frac{d}{dt_1} \left\{ \sum_{i=0}^n u K_{hi} \frac{\partial^h z}{\partial x^i \partial y^{h-i}} \right\},$$

è facile dedurre l'identità seguente:

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^n \left| u K_{hi} \frac{\partial^h z}{\partial x^i \partial y^{h-i}} \right|_{P_1}^{G_1} &= \int_{PC_1} u K_{hh} \frac{\partial^{h+1} z}{\partial x^{h+1}} \frac{dx}{dt_1} dt_1 + \\ &+ \sum_{i=0}^h \int_{PC_1} \frac{dK_{hi} u}{dt_1} \frac{\partial^h z}{\partial x^i \partial y^{h-i}} dt_1 + \quad (K_{h,-1} = 0) \\ &+ \sum_{i=0}^h \int_{PC_1} u \left(K_{hi-1} \frac{dx}{dt_1} - K_{hi} \frac{dy}{dt_1} \right) \frac{\partial^{h+1} z}{\partial x^i \partial y^{h+1-i}} dt_1, \end{aligned}$$

nella quale potremo fare $h = 0, 1, 2 \dots n-3$. Da esse si ottengono altrettante identità sostituendo t_n a t_1 , e il simbolo K'_{hi} a K_{hi} . Se si sommano tutte queste identità con la (10), si viene a sostituire alla (10) una formula della stessa natura, ma molto più generale, perchè in essa compariranno le indeterminate K_{hi} e K'_{hi} , rispettivamente in numero di $\frac{(n-1)(n-2)}{2}$.

Non scriveremo per disteso questa formula, perchè è complicata, e l'averla sott'occhio non agevolerebbe di molto i nostri ragionamenti. Pel nostro scopo basta osservare che nella nuova formula tutta l'espressione che deve essere integrata lungo PC_1 è ancora lineare (com'era la Φ_1) rispetto a z e alle sue derivate fino all'ordine $n-2$, e che i coefficienti di esse sono lineari rispetto alle quantità $u K_{hi}$. Perciò uguagliando a zero quei coefficienti, ad eccezione di quelli appartenenti a $\frac{\partial^{n-2} z}{\partial x^{n-2}}, \frac{\partial^{n-3} z}{\partial x^{n-3}}, \dots, \frac{\partial z}{\partial x}, z$, si ottengono $\frac{(n-1)(n-2)}{2}$ equazioni atte a determinare le K_{hi} . Lo stesso dicasi per

l'espressione che deve essere integrata lungo PC_n . Si vede dunque che in ultima analisi avremo una formula, che indicheremo con (F), il cui primo membro sarà lineare dell'ordine $n-2$ rispetto alla z , pensata funzione del

punto P; e il 2° membro, oltre l'integrale esteso a σ che comparisce nella (10), conterrà due integrali del tipo

$$\int_{PC_1} \Psi_1 dt, \quad \int_{PC_n} \Psi_n dt_n,$$

con Ψ_1 e Ψ_n della forma

$$\Psi_1 = \sum_{i=1}^{n-2} \frac{\partial^i z}{\partial x^i} R_{n-1-i}(u) + z T_{n-2}(u)$$

$$\Psi_n = \sum_{i=1}^{n-2} \frac{\partial^i z}{\partial x^i} R'_{n-1-i}(u) + z T'_{n-2}(u),$$

ove R_{n-1-i} , R'_{n-1-i} , T_{n-2} , T'_{n-2} sono espressioni lineari rispetto a u e sue derivate dell'ordine indicato dall'indice. Se ora si suppone d'aver scelto sopra PC_1 e PC_n i valori di u e delle sue derivate fino a quelle dell'ordine $n-2$ in guisa che lungo PC_1 risulti

$$R_{n-1-i}(u) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n-2), \quad T_{n-2}(u) = 0,$$

e lungo PC_n

$$R'_{n-1-i}(u) = 0 \quad (i = 1, \dots, n-2), \quad T'_{n-2}(u) = 0,$$

nel secondo membro della (F) resterà soltanto l'integrale esteso a σ . Quelle equazioni di condizione sono rispettivamente in numero di $n-1$; ossia tante quante sono le derivate

$$\frac{\partial^{n-2} u}{\partial x^{n-2}}, \frac{\partial^{n-3} u}{\partial x^{n-3}}, \dots, \frac{\partial u}{\partial x}, u,$$

i cui valori sopra PC_1 e PC_n , in virtù del teorema del § 2, erano ancora in nostro arbitrio.

Concludiamo dunque che il metodo di Riemann, applicato nella maniera accennata, riduce la risoluzione del problema di Cauchy per un'equazione d'ordine n alla risoluzione dello stesso problema per un'equazione d'ordine $n-2$; alla quale poi si dovrà riapplicare il metodo; e così via, fino a che si giungerà alla z cercata, o ad un'equazione lineare del primo ordine per la quale il problema di Cauchy si sa risolvere.

Naturalmente molte e importanti questioni complementari restano da studiare; i risultati precedenti non sono che un primo passo verso una trattazione generale e sistematica del difficile problema.

Chimica. — *Sulla riduzione del nucleo furanico* ⁽¹⁾. Nota di M. PADOA e U. PONTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

I buoni risultati ottenuti da uno di noi ⁽²⁾ con la riduzione del pirrolo a pirrolidina impiegando come riducente l'idrogeno gassoso e come catalizzatore il nickel, facevano sperare che pure un nucleo analogo a quello pirrolico, e cioè il furanico, si sarebbe lasciato nello stesso modo idrogenare. Qui è bene ricordare che dal furano e dai suoi derivati non erano finora stati ottenuti direttamente prodotti di idrogenazione, all'infuori di un solo caso, quello cioè dell' α α -difenilfurano, che Kapf e Paal ⁽³⁾ ridussero in soluzione alcoolica con sodio, ottenendo un prodotto a maggior contenuto d'idrogeno che essi ritennero essere l' α α -tetraidrodifenilfurano; corpo quest'ultimo, che per altra via non venne finora preparato. È quasi superfluo notare che la principalissima difficoltà che si presenta a chi tenti la riduzione dei corpi furanici coi soliti metodi, è l'estrema facilità con cui quelli si trasformano in resine quando si trovino a contatto con reattivi energici. Perciò non sarebbe forse attuabile l'idea esposta recentemente da S. Fokin ⁽⁴⁾ di operare la riduzione per via elettrolitica.

Il corpo furanico da noi preso a studiare fu quello più comune, e cioè il *furfurolo*; si operò nel modo già descritto nel lavoro citato sopra, ad una temperatura di poco superiore al punto d'ebollizione del furfurolo, e cioè a circa 190°.

Si poteva cercare di dedurre ciò che sarebbe avvenuto, per confronto con quanto era stato notato da Sabatier e Senderens per l'idrogenazione della benzaldeide ⁽⁵⁾; questa sostanza fatta passare allo stato di vapore mescolata ad idrogeno, sul nickel ridotto, a 225° si scomponeva in parte in ossido di carbonio e benzolo, ed in parte si riduceva direttamente a toluolo, senza che si osservasse traccia di alcool benzilico. Per analogia noi avremmo dovuto ottenere furano e metilfurano; ma le cose andarono diversamente. Di furano non osservammo tracce sensibili; la massima parte del prodotto era costituita da alcool furilico; con esso si riscontrò piccola quantità di furfurolo inalterato e quantità ancora minori di altri prodotti che, come vedremo subito, rappresentavano stadî più avanzati di idrogenazione.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

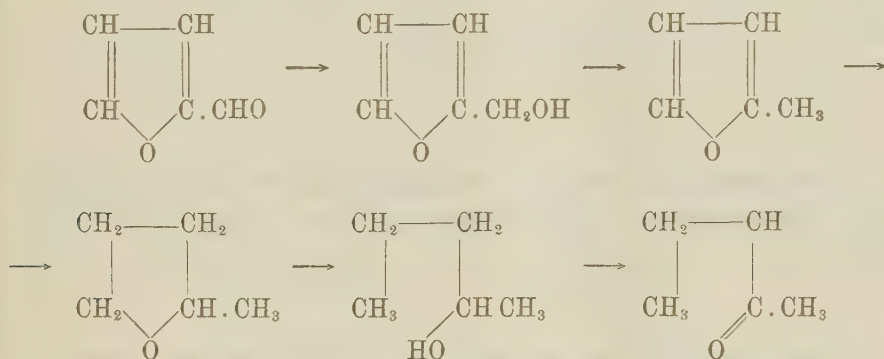
⁽²⁾ Rend. Acc. Lincei, 1906, I, 219.

⁽³⁾ Berichte XXI, 3057.

⁽⁴⁾ Zeitschrift für Elektrochemie, 1906, 12, 749.

⁽⁵⁾ Nouvelles méthodes générales d'hydrogénation (1905), pag. 81, 155.

Al fine di avere maggiori quantità di questi ultimi, partimmo direttamente dall'alcool furilico idrogenandolo col solito metodo ed alla medesima temperatura. Ne uscirono svariati prodotti che sono dovuti dapprima alla riduzione del gruppo laterale, poi alla idrogenazione dei due doppi legami del nucleo, e finalmente all'apertura del nucleo stesso, come si può vedere dalle seguenti formule:



Come si vede l'alcool furilico passò ad α -metilfurano (silvano); questo a sua volta addizionando 2H_2 diede metiltetraidrofurano. Dipoi si aperse il nucleo e precisamente in modo tale da rimanere l'ossigeno attaccato all'atomo di carbonio legato al metile ⁽¹⁾.

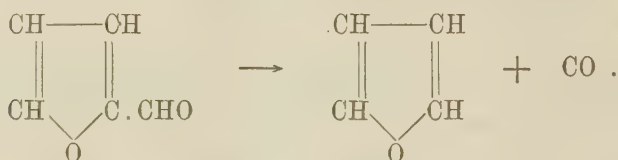
In tal modo si formano un alcool amilico secondario (e precisamente il pentanol-2) ed il metilpropilchetone. Le precedenti esperienze di Sabatier e Senderens ⁽²⁾ spiegano la presenza contemporanea di queste due sostanze: infatti questi autori hanno dimostrato che gli alcoli secondari fatti passare sul nickel fra 150° - 250° , perdono idrogeno e danno il chetone corrispondente; e che la reazione è reversibile a temperature inferiori. Noi abbiamo posto, come termine intermedio, il pentanol-2 fra metiltetraidrofurano e metilpropilchetone; infatti sarebbe difficile ammettere che il secondo si trasformasse direttamente nel terzo, poichè occorrerebbe anche ammettere che l'idrogeno saltasse dal secondo al quinto atomo di carbonio.

Con ciò noi abbiamo ottenuto una graduale e sistematica idrogenazione del nucleo furanico; è notevole la maggior resistenza alla riduzione dell'ossigeno del nucleo rispetto a quello della catena laterale, resistenza che corrisponde alla stabilità dell'anello eterociclico pentatomico.

⁽¹⁾ In ciò vi ha una notevole analogia coi fatti osservati con l'applicazione del metodo di Zeisel per la determinazione dei gruppi ossi-alchilici. Quando si fa reagire l'acido iodidrico su un etere che contenga due radicali diversi attaccati all'ossigeno, si forma il ioduro del radicale alchilico più piccolo e l'ossigeno rimane attaccato al radicale più grande.

⁽²⁾ L. c., pag. 152, 82-83.

Abbiamo poi voluto verificare se il furfurolo si possa scindere in ossido di carbonio e furano, come la benzaldeide si scompone in ossido di carbonio e benzolo, sempre in presenza del nickel, al disopra di 200°; infatti il risultato fu affermativo:



Fra i passaggi ottenuti, quello dal gruppo alcoolico al metile non fu ancora ottenuto col nickel; e probabilmente potrà essere esteso ad altri alcool:



Questi risultati ci sembrano non privi d'interesse, sia per sè stessi, sia perchè fanno credere che si possano rilevare nuovi fatti sperimentando sopra sostanze analoghe. Dato poi il carattere reversibile di molte di queste reazioni, come dimostrano precedenti esperienze⁽¹⁾, sarebbe da sperare di poter passare da corpi a catena aperta a corpi ciclici più o meno idrogenati, con l'ossigeno nel nucleo. Di più non vogliamo dire, finchè non siano portate a termine le esperienze che stiamo facendo.

Ciò posto esporremo brevemente i particolari sperimentali della nostra ricerca.

Idrogenazione del furfurolo. — La disposizione dell'esperienza fu, come già si disse, quella più volte descritta altrove, e la temperatura venne mantenuta intorno ai 190°. Facemmo passare tanto furfurolo da avere circa 30 cmc. di prodotto; in quest'ultimo si trovava ancora del furfurolo inalterato, come vedemmo a mezzo della caratteristica colorazione rossa con anilina e acido acetico. Per liberare i prodotti di riduzione dal furfurolo, li agitammo con bisolfito; in seguito, dopo averli estratti con etere e seccati con carbonato potassico anidro, li distillammo frazionatamente. Fino a 150° passarono piccole quantità di liquido di odore etereo pungente; la maggior parte del prodotto accennava a bollire verso i 170°; per evitare possibili alterazioni, lo distillammo a pressione ridotta. A 24 mm. la quasi totalità della sostanza passò negli 84°: era un liquido incolore, piuttosto denso, di odore speciale. Per quanto un solo frazionamento non ci garantisse della assoluta purezza

⁽¹⁾ Vedi ad es. Sabatier e Senderens, l. c., pag. 139; Carrasco e Padoa, questi Rendiconti, 1906, I, 699.

del prodotto, pure lo analizzammo ⁽¹⁾ per avere qualche indizio sulla sua natura probabile:

Calcolato per $C_5H_6O_2$		Trovato
C	61.20	60.76
H	6.17	6.48

Come si vede, la composizione trovata corrisponde abbastanza bene a quella dell'*alcool furilico*; ad identificarlo completamente ci servì il lavoro di Erdmann ⁽²⁾. Il nostro prodotto era miscibile in qualunque rapporto col l'acqua; dava col fuscello una colorazione verde-azzurra intensa; con la benzaldeide dava la caratteristica colorazione verde. Il punto d'ebullizione corrisponde a quello trovato da Erdmann (79° a 17 mm., 84° a 24 mm.). Preparammo l'etere difenilcarbammico del nostro alcool furilico facendolo reagire col cloruro dell'acido difenilcarbammico; il composto ottenuto fondeva, come quello di Erdmann, a 97°-98°. L'analisi diede i numeri seguenti:

Calcolato		Trovato
C	73.73	73.76
H	5.15	5.19

Per riconoscere gli ulteriori prodotti di riduzione passammo alla Idrogenazione dell'*alcool furilico*. Fu preparato colle norme date da Erdmann nel lavoro citato, facendo agire l'idrato sodico sul furfurolo; il prodotto ottenuto corrispondeva per tutti i caratteri all'alcool di Erdmann. Ne sottoponemmo circa 90 gr. alla riduzione mantenendo la temperatura intorno ai 190°; i prodotti condensati si suddividevano in due strati liquidi, di cui l'inferiore era quasi tutta acqua. Dopo aver disidratata la massa con solfato di magnesio anidro, procedemmo ad una distillazione frazionata; separammo parecchie frazioni i cui punti d'ebullizione andavano da 60° a 185°. Manifestamente eravamo in presenza di un miscuglio di parecchi prodotti: e il mezzo che ci sembrò migliore per separarli fu di ripetere parecchie volte un frazionamento sistematico. Riuscimmo così a ottenere cinque frazioni che bollivano rispettivamente a 64°-65, 78°-79°, 100°-102°, 115°-117°, 175°-180°.

I. La prima frazione, di odore eterico pungente, quasi insolubile nell'acqua, ingialliva rapidamente all'aria e alla luce e resinificava con estrema facilità: segno evidente che si trattava ancora di un corpo furanico. E di fatto dava col fuscello una vivace colorazione verde-smeraldo; non dava nè le reazioni del gruppo carbonilico, nè quelle dei gruppi alcoolici. Da questi caratteri, e più che altro dal punto d'ebullizione, si era condotti ad ammettere che la sostanza fosse *α-metilfurano* o *silvano* (punto d'ebullizione 65°). Speravamo che l'analisi lo avrebbe confermato; ma il risultato non ne fu

⁽¹⁾ Tutte le analisi qui riportate furono eseguite col nuovo apparecchio Carrasco-Plancher; con questo metodo, oltre che le comuni combustioni, si eseguisciono con particolare comodità e sicurezza quelle dei liquidi volatili.

⁽²⁾ Berichte XXXV, 1851.

completamente soddisfacente, a causa delle piccole quantità che dovemmo frazionare, e dell'inquinamento dovuto alla frazione successiva che per la sua natura chimica non poteva manifestamente essere sottratta con reattivi, e neppure separata per distillazione, data la poca differenza dei punti d'ebullizione. Le tre analisi seguenti corrispondono a tre frazioni ottenute per distillazioni successive, e i numeri vanno come si vede accostandosi ai calcolati per metilfurano; la composizione trovata è evidentemente quella di una miscela di quest'ultimo corpo con metiltetraidrofurano.

	Calcolato per metilfurano	Calcolato per metiltetraidrofurano	Trovato		
			I	II	III
C	73.13	69.71	70.85	70.91	71.42
H	7.37	11.71	9.20	9.20	9.14

II. La seconda frazione, di odore etereo spiccato, simile a quello dell'etere acetico, si scioglieva in parte in acqua, rimaneva inalterata sotto l'azione della luce e non resinificava nè con acido cloridrico concentrato, nè con potassa. Non dava nè le reazioni del gruppo carbonilico, nè quelle dei gruppi alcoolici; non dava la reazione col fuscello.

Fu analizzato direttamente:

	Calcolato per $C_5H_{10}O$	Trovato
C	69.71	69.71
H	11.71	11.45

La composizione, il punto d'ebullizione ed i caratteri corrispondono a quelli del *tetraidro- α -metilfurano*.

III. La terza frazione, di odore chetonico speciale, quasi di frutta, era pochissimo solubile in acqua; reagiva con cloridrato di semicarbazide in soluzione acquosa con acetato sodico dando un semicarbazone ben cristallizzato in aghi, che, dopo ripetute cristallizzazioni dall'acqua bollente, fondeva a 108° . Inoltre con iodo e potassa dava iodoformio: ciò che indicò trattarsi di un chetone col carbonile in posizione 2.

L'analisi del semicarbazone ci fornì i numeri seguenti:

	Calcolato per $C_6H_{13}ON_3$	Trovato
C	50.27	50.18
H	9.14	9.28

La composizione corrisponde a quella del semicarbazone del *metilpropilchetone*; così pure il punto di fusione (¹). Dal metilpropilchetone di Kahlbaum (che ha gli stessi caratteri del corpo da noi ottenuto) fu pure preparato il semicarbazone che fondeva anche a 108° , e così pure fondeva una miscela dei due semicarbazoni.

(¹) Scholtz, Ber. XXIV, I, 611 (1895), dà il p. f. 101° ; Bouvauld (Bull. Soc. Chim. 1903, I, 225, dà 112° (corr.); Blaise e Luttringer, Bull. Soc. Chim. (3), 33, 816, 831, danno 110° .

IV. La quarta porzione, che era assai scarsa, presentava tutti i caratteri di un alcool secondario: reagiva con cloruro di benzoile (metodo di Schotten e Baumann) dando un derivato liquido; così pure con fenilisocianato. Dopo essere stato trattato con bisolfito (eliminazione di tracce di chetone), reagiva ancora con iodo e potassa dando iodoformio: segno evidente che il corpo conteneva l'aggruppamento $\text{CH}_3 - \text{CH.OH} -$.

Il punto d'ebullizione, l'odore caratteristico e le varie reazioni citate, ci persuasero trattarsi del *pentanol-2*. Nè d'altra parte era pensabile che si potesse formare nessun altro alcool: infatti il chetone precedentemente descritto non può provenire che dal *pentanol-2*. La scarsità del prodotto non ci permise di purificarlo a sufficienza per eseguirne un'analisi.

La quinta porzione fu identificata per alcool furilico inalterato.

Scissione del furfurolo in ossido di carbonio e furano. — Facendo passare vapori di furfurolo sul nickel ridotto a 270° , si ebbe un abbondante sviluppo di un gas che fu facile riconoscere per ossido di carbonio: infatti esso veniva assorbito pressochè completamente da una soluzione cloridrica di cloruro rameoso; la parte non assorbita era anidride carbonica formatasi, nelle condizioni dell'esperienza, dall'ossido di carbonio ⁽¹⁾.

Riuscimmo poi a stento a condensare piccole quantità di un liquido volatilissimo che non dava più le reazioni del furfurolo e che tuttavia col fuscello dava una colorazione verde-smeraldo. Evidentemente si era formato del furano; ma per la sua grande volatilità (p. d'eb. circa 31°) nella corrente gassosa, non potemmo averne tanto da purificarlo e analizzarlo.

Chimica. — Ossidazioni elettrolitiche in presenza di fluoro-ioni.

Nota di M. G. LEVI e F. AGENO ⁽²⁾, presentata dal Socio R. NASINI.

3) *Ossidazione dei sali ammoniacali e dell'ammoniaca.* — Anche questo tipo di ossidazione riesce molto interessante sia dal punto di vista pratico che da quello teorico. Dalle recenti ricerche di Müller e Spitzer ⁽³⁾ risulta che per ossidazione elettrolitica di sali ammoniacali in soluzione alcalina, si possono ottenere azoto, nitrito e nitrato; per potenziali sufficientemente elevati, si ottengono essenzialmente azoto e nitrato. I rendimenti in nitrato ottenuti da Müller con anodo di platino raggiungono il valore massimo del 37 %. Noi elettrolizzammo ⁽⁴⁾ o soluzioni di solfato ammonico alcaline

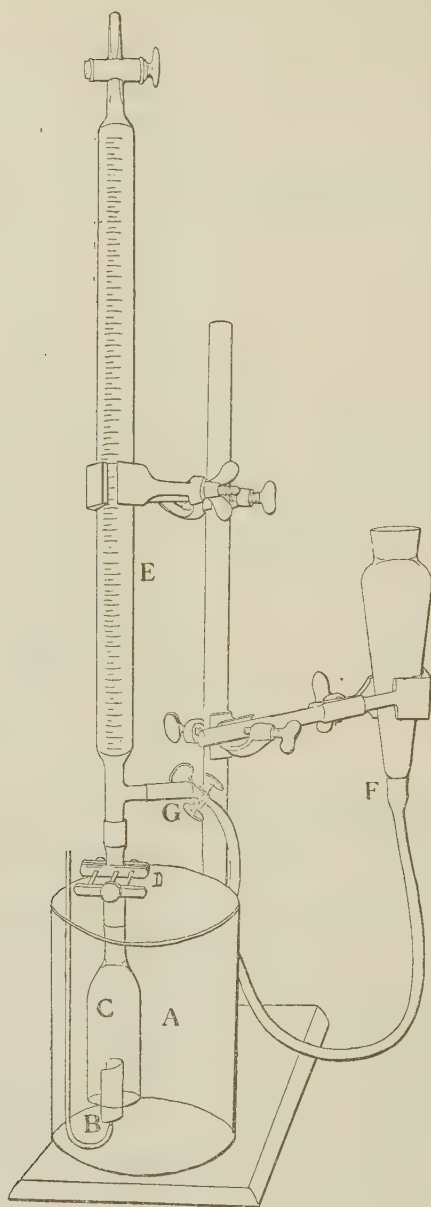
(1) Sabatier e Senderens, l. c., pag. 159.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Padova e di cui fu presentato un riassunto alla Sezione X del VI Congresso internazionale di chimica applicata tenutosi in Roma nel marzo-aprile di questanno. V. pag. 549.

(3) Zeitschr. f. Elektrochemie, XI, 917, 1905.

(4) Essendosi presentata l'occasione per queste elettrolisi di sali ammoniacali di eseguire parecchie analisi di gas anodici, abbiamo pensato ad un dispositivo che permettesse

per idrato sodico o potassico, oppure soluzioni di ammoniaca libera, in pre-



senza di fluoruro sodico o potassico; gli elettrodi furono sempre di platino

meglio e più comodamente degli altri adottati finora la raccolta dei gas all'anodo e la loro analisi diretta senza bisogno del solito travasamento nella buretta di Hempel. Tenere l'anodo in un diaframma chiuso da un tappo di gomma e raccogliere i gas dal diaframma

liscio ed il catodo era separato da un diaframma contenente soluzione al 20 % di idrato sodico o potassico a seconda che era sodico o potassico il fluoruro adoperato.

Si fece sempre l'analisi dei gas anodici, determinando l'ossigeno per assorbimento con pirogallato e calcolando il resto come azoto e si determinarono pure il nitrito ed il nitrato formatisi. Il nitrito veniva determinato volumetricamente con soluzione di permanganato secondo le norme consigliate dal Treadwell ⁽¹⁾ ed il nitrato col metodo di Schultze e Tiemann ⁽²⁾ tenendo conto naturalmente del biossido d'azoto dovuto al nitrito. Si elettrolizzarono sempre soluzioni normali rispetto all'ammoniaca e all'idrato alcalino quando si trattava di sali ammoniacali, e tre volte normali per ammoniaca quando si trattava di ammoniaca libera; le soluzioni contenevano quantità diverse di fluoruro che verranno poi indicate. I rendimenti vennero calcolati in azoto, ossigeno, nitrito e nitrato.

stesso è metodo pericoloso che porta sempre con sè delle perdite di gas dovute a diffusione attraverso il diaframma stesso; raccogliere i gas nello spazio fuori del diaframma importa necessariamente l'impiego di un tappo a tenuta perfetta che chiuda tutta la cella e che quindi qualche volta dev'essere molto grande; non è sempre facile avere a disposizione un tappo simile di gomma ed è molto incomodo applicarlo di sughero rendendosi necessario l'uso di mastici che formano una chiusura troppo poco maneggiabile. Tutti i metodi poi si prestano male quando si tratta specialmente di raccogliere piccole quantità di gas e dovendosi prima spostare molte volte l'aria nella cella; infine tutti i metodi implicano ancora un travasamento di gas dalla campanella di raccolta immediata alla buretta di Hempel o di altro apparecchio d'analisi. Il dispositivo che noi descriviamo elimina tutti gl'inconvenienti, permette di raccogliere facilmente anche piccolissima quantità di gas in una cella elettrolitica completamente aperta, serve direttamente da buretta di Hempel ed è di facilissima costruzione. Nella figura annessa, A rappresenta la cella elettrolitica, B l'elettrodo al quale si svolgono i gas da raccogliersi e al quale si può dare con tutta facilità la forma speciale ricurva indicata, saldando l'elettrodo di platino ad un tubo di vetro ricurvo nel quale poi si versa un po' di mercurio per il contatto coi reofori. L'elettrodo entra per $\frac{2}{3}$ della sua altezza nella campanella C che è unita per mezzo del tubo di gomma e della pinza D (sostituibili, volendo, con un rubinetto di vetro a lume largo), alla buretta E graduata e provvista lateralmente di un livellatore F. Le parti C, E ed F possono essere riempite con la soluzione stessa da elettrolizzarsi; si chiude la pinza G e si capovolge la buretta sopra l'elettrodo tenendo aperto D: i gas si raccolgono nella buretta e se ne può leggere facilmente il volume alla pressione atmosferica, chiudendo D, aprendo G e livellando con F. Dalla buretta stessa manovrando il livellatore, i gas possono essere direttamente e senza disturbare minimamente la cella e l'elettrolisi, passati nelle opportune pipette di Hempel per l'analisi. Durante l'analisi i gas che continuano a svolgersi nell'elettrolisi possono essere raccolti in C.

⁽¹⁾ Treadwell, analytische Chemie, II Bd., pag. 414.

⁽²⁾ " " " " " 305.

TABELLA III.

Soluzioni di solfato ammonico.

	I	D _A	V	Amp. ora	N ₂ %	O ₂ %	Nitrito %	Nitrato %
1) Senza fluoruro	0.5	0.083	6.2	4.59	26.25	3.77	9.11	44.93
2) "	"	"	5.2	10.15	—	—	3.58	43.16
3) 2 % NaFl	"	"	5.6	6.26	18.26	7.03	4.26	61.47 (?)
4) "	"	"	5.2	4.95	31.16	0.48	2.07	47.23
5) "	"	"	4.8	10.66	—	—	1.14	50.51
6) 3 % NaFl	"	"	5.2	5.93	26.43	2.43	3.86	48.97
7) "	"	"	5.2	5.61	24.71	2.57	3.51	52.26

TABELLA IV.

Soluzioni di ammoniaca.

1) 2 % KFl	0.5	0.083	6.8	3.38	30.9	0.65	1.03	42.47
2) "	"	"	6.5	5.27	26.24	1.36	1.55	52.14

Anche in quest'ossidazione dell'ammoniaca si manifesta debole ma evidente l'azione di fluoro-ioni nel senso che la presenza loro fa costantemente aumentare il rendimento in nitrato e cioè di quel composto cui corrisponde il potenziale più elevato; gli aumenti nel rendimento non sono molto elevati e si aggirano intorno al 5 %, in un solo caso e precisamente nell'elettrolisi 3) si ebbe un aumento di circa il 16 % aumento che però restò eccezionale e non ci riuscì più di verificare; consideriamo quindi per ora quel risultato un po' dubbio quantunque non abbiamo ragione alcuna per ammettere cause d'errore in quest'esperienza. Del resto il fatto stesso dei valori un po' oscillanti che si ottengono in queste elettrolisi anche se eseguite in condizioni apparentemente identiche, come pure i rendimenti in nitrato e nitrito da noi ottenuti (senza fluoruro) sempre superiori a quelli di Müller e Spitzer, fanno ritenere che anche cause impercettibili dovute per es. a diversità nell'aspetto fisico dell'anodo, a tracce d'impurità contenute nelle soluzioni o simili possano notevolmente influenzare i risultati finali. Nè la durata dell'elettrolisi, nè la quantità di fluoruro sembrano esercitare un'influenza costante, così pure l'elettrolisi di soluzioni di ammoniaca libera sembrano condurre presso a poco agli stessi risultati di quelle di soluzioni di solfato ammoniaco. Infine anche dai nostri risultati come da quelli di Müller e Spitzer si nota sempre una perdita considerevole nel lavoro compiuto dalla corrente, perdita che si aggira intorno al 20 % meno nel caso eccezionale già contemplato dell'elettrolisi 3) in cui scenderebbe al 9 %. Se i risultati di quell'elettrolisi fossero sicuramente giusti, parrebbe che le perdite maggiori dovessero derivare da una riduzione del nitrato formatosi che in quel caso sarebbe avvenuta in grado minore; nessuna ragione plausibile però, come già hanno notato i nostri predecessori nell'argomento, giustifica la possibilità di una simile riduzione ed

anche noi non troviamo per ora spiegazioni possibili della perdita di corrente osservata.

4) *Ossidazione dei sali manganosi.* — Questo caso di ossidazione è già stato esaminato da Skirrow e noi ricordiamo le nostre esperienze più che altro perchè ci hanno offerto occasione di eseguire una specie di determinazione spettroscopica di permanganato che potrebbe trovar applicazione in qualche caso ed eventualmente anche essere estesa alla determinazione analitica di qualche altra sostanza. Noi elettrolizzammo soluzioni solforiche e fluoridriche di solfato manganoso. Le soluzioni solforiche se non contengono una quantità d'acido sufficiente, danno per elettrolisi solfato manganico riconoscibile al colore che assume la soluzione e un precipitato bruno di idrato di biossido di manganese; una soluzione N/5 di solfato manganoso e 8 norm. per acido solforico elettrolizzata con 0,5 ampère fino a che certamente tutto il sale manganoso era scomposto diede soltanto solfato manganico; la stessa soluzione di sale manganoso invece 4 norm. per acido fluoridrico elettrolizzata nelle stesse condizioni della precedente diede luogo ad abbondante formazione anche di acido permanganico. Che veramente acido permanganico fosse presente nel II caso e non nel I ce l'indicò lo spettro d'assorbimento della soluzione che nel primo caso non presentava strie di assorbimento, nel II invece presentava le 5 strie caratteristiche dell'acido permanganico e del permanganato. In questo modo riconoscevano qualitativamente l'acido permanganico in soluzione in presenza del sale manganico anche l'Elbs e lo Skirrow nelle loro elettrolisi (¹).

Siccome la determinazione quantitativa del permanganato in presenza di composti manganici presenta delle difficoltà, noi tentammo di applicare, almeno per una determinazione approssimata, un metodo analogo al metodo spettroscopico di determinazione del litio secondo Ballmann-Föhr (²). Nel caso del litio l'indicatore nella determinazione è l'apparire e lo scomparire della riga rossa caratteristica nello spettro d'emissione; nel caso del permanganato l'indicatore (certo un po' meno sensibile che per il litio) potrebbe essere l'apparire e lo scomparire delle strie caratteristiche nello spettro d'assorbimento. Secondo le nostre osservazioni fatte con strati di soluzione di 10 cm. di spessore e con luce Auer la soluzione di permanganato limite per la visione delle strie di assorbimento conterrebbe in 1 cc. gr. 0,000002 di permanganato, quantità tale da sfuggire a qualsiasi metodo di titolazione tolto il metodo colorimetrico praticato con lunghi strati di soluzione. Con l'aiuto di questo dato riuscimmo a determinare e crediamo con sufficiente approssimazione, l'acido permanganico nelle nostre soluzioni elettrolizzate,

(¹) K. Elbs, Zeitschr. f. Elektroche., 7, 260.

(²) Vedi per i dettagli di questo metodo la Memoria di G. Ranzoli, *Contributo all'analisi quantitativa delle acque litinifere. Confronto del metodo spettroscopico con gli altri già usati.* (Gazz. chim. it., 1901, I, 40).

diluendole a volumi noti fino al limite di visione dello spettro; l'inconveniente che si presenta nel nostro caso si è che ad una certa diluizione il solfato manganico si idrolizza e la soluzione per quanto diluita s'intorbidia leggermente. Noi non intendiamo per ora che accennare alla possibilità che il metodo serva in qualche caso analitico dove si presentino altrimenti delle difficoltà o dove per es. non si possano applicare i metodi colorimetrici per la presenza di più sostanze colorate in soluzione. Studieremo più esattamente la cosa in altra più opportuna occasione.

Oltre alle ossidazioni descritte tentammo anche quelle di molte sostanze organiche colla speranza di qualche buon esito, ma, al contrario, senza ottenere risultati confortanti, ragione per cui finora, come applicazione pratica dell'azione dei fluoro-ioni nelle ossidazioni elettrolitiche, non resta che quella della preparazione dei persolfati secondo Müller, cui già accennammo in principio. L'azione specifica dei fluoro-ioni si rivela bensì in tutti i casi di ossidazione elettrolitica studiati, ma in modo molto notevole si rivela soltanto nel caso dei persolfati, in quello dei sali di cromo e forse ancora in quello dei iodati a periodati: in questi casi di ossidazione ben netta, in cui è una sola la reazione che si compie e si può compiere all'elettrodo, l'azione dei fluoro-ioni è anche ben netta e decisa; il potenziale all'elettrodo viene innalzato e questo porta necessariamente con sé una maggiore attività ossidante dell'ossigeno che si svolge. Le cose sembra non siano così semplici quando più reazioni si possono compiere all'elettrodo e diversi prodotti di ossidazione ne possono derivare; in questo caso l'unica cosa che ci sembra di poter concludere è che vien sempre favorita, almeno sensibilmente, la formazione del composto cui corrisponde il potenziale più elevato: pare però ancora che in questo caso l'azione dei fluoro-ioni non sia molto efficace e neanche molto costante; l'incostanza degli effetti è assai probabilmente connessa, come per l'ossidazione dei sali ammoniacali, all'incostanza del potenziale all'elettrodo.

Fisica. — *Ricerche sopra la conducibilità termica a temperature ordinarie e a basse temperature* ⁽¹⁾. Nota del dott. PIETRO MACCHIA, presentata dal Corrispondente A. BATTELLI.

1. Ben poco si conosce sulla conducibilità termica dei corpi a bassa temperatura. L'unico lavoro su quest'argomento, per quanto è a mia cognizione, è stato pubblicato da E. Giebe ⁽²⁾ nel 1903; egli trova per il bismuto un coefficiente di conducibilità interna a — 180°C. triplo all'incirca di quello

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisica della R. Università di Pisa, diretto dal prof. A. Battelli.

⁽²⁾ E. Giebe, Ber. d. Deut. Phys. Ges. Heft. 2, 1903.

a $+18^{\circ}\text{C}$. Il metodo che egli adopera, già usato da G. Grüneisen⁽¹⁾, deriva da quello di Kirchhoff e Hansemann⁽²⁾; ma per quanto egli si sia fondato sopra una nuova base teorica, è costretto a dichiarare che rimane inesplicabile una discordanza notevole fra la teoria e i risultati sperimentali.

Io ho voluto intraprendere nuove ricerche su quest'argomento; e poichè mi sono occupato a lungo della via da seguire, in questa prima Nota esporrò i risultati di tale studio del metodo.

La via che si presenta più naturale pel nostro caso si è di confrontare la conducibilità a basse temperature con quella a temperatura ordinaria servendoci del metodo di Wiedemann e Franz⁽³⁾, il quale è in sostanza il metodo di Despretz e di Langberg perfezionato. Questo metodo fu adoperato anche da Righi⁽⁴⁾ per determinare il rapporto fra la conducibilità termica del bismuto in un campo magnetico e quella del bismuto stesso nelle condizioni ordinarie.

Ma nelle presenti esperienze, fatte necessariamente a temperature molto diverse, il calcolo non può essere così semplice come quello adoperato in tutte le esperienze precedenti. Infatti vediamo intanto brevemente come possiamo dedurre la conducibilità relativa secondo questo metodo.

2. Supponiamo che la sostanza in istudio sia sotto forma di asta cilindrica di diametro d abbastanza piccolo perchè possa ritenersi uguale la temperatura in ogni punto di una stessa sezione. Se riscaldiamo un estremo dell'asta ad una determinata temperatura sopra la temperatura ambiente, ammettendo valida per la conducibilità esterna la legge del raffreddamento di Newton, si ottiene, per lo stato stazionario delle temperature lungo l'asta, la nota equazione fondamentale di Fourier

$$(1) \quad \frac{d^2 t}{dx^2} = \frac{4h}{kd} t,$$

dove t è l'eccesso sulla temperatura ambiente di una sezione dell'asta che è alla distanza x dall'estremo riscaldato; k e h sono rispettivamente i coefficienti di conducibilità interna ed esterna; e $\frac{4}{d}$ è il rapporto fra il perimetro della sezione e la sezione stessa.

L'integrale generale della (1), ponendo per brevità: $a = 2\sqrt{\frac{h}{kd}}$, è⁽⁵⁾

$$(2) \quad t = A e^{ax} + B e^{-ax}$$

(1) G. Grüneisen, Ann. d. Phys. Bd. 3, pag. 43, 1900.

(2) Kirchhoff u. Hansemann, Wied. Ann. Bd. IX, Bd. XIII.

(3) Wied. u. Franz, Wied. Ann. 1, 1853.

(4) Righi, N. C., ser. III, tom. XXIV, pp. 5 e 97.

(5) Qui, come sempre dopo, è necessario che si possano considerare h e k come costanti, almeno per ogni singola esperienza. Ora ricordiamo che ammettere h costante significa ammettere valida la legge di Newton per tutta la lunghezza dell'asta, cioè per tutti

dove A e B sono costanti arbitrarie. Se immaginiamo ora un numero arbitrario di sezioni: 1, 2, 3, ... n ... m, che dividano l'asta in parti di uguale lunghezza l , troviamo facilmente dalla (2), che fra le temperature t_{n-1} , t_n , t_{n+1} di tre sezioni consecutive sussiste la relazione

$$\frac{t_{n-1} + t_{n+1}}{t_n} = e^{ar} + e^{-ar} = 2r,$$

essendo r una costante che si può quindi determinare sperimentalmente dalle temperature t_{n-1} , t_n , t_{n+1} . Da questa relazione otteniamo subito

$$(3) \quad 2l\sqrt{\frac{h}{kd}} = \log(r + \sqrt{r^2 - 1}).$$

Ora nelle esperienze di Wiedemann e Franz, in cui le condizioni di temperatura così dell'asta come dell'ambiente erano le stesse per le diverse aste, bastava che queste fossero di ugual diametro e argentate e brinite accuratamente, perchè al variare del materiale dell'asta rimanesse invariato, con d ed l , anche il coefficiente h ; cosicchè per due aste di sostanze diverse per le quali k , k' e r , r' fossero rispettivamente i coefficienti di conducibilità interna e le relative costanti, si poteva porre

$$(4) \quad \frac{k}{k'} = \frac{\log^2(r' + \sqrt{r'^2 - 1})}{\log^2(r + \sqrt{r^2 - 1})}.$$

Se la legge di Newton fosse applicabile entro vasti limiti, questa formula (4) potrebbe ugualmente servire per il confronto fra le conducibilità d'una stessa asta a temperature anche molto diverse. Ma è noto invece che non è così, ossia che il coefficiente di proporzionalità, h , varia da un intervallo all'altro e risulta quindi diverso per due esperienze a temperature anche non molto differenti. Indicando allora per una data asta, con k , h , r e con k' , h' , r' rispettivamente i coefficienti di conducibilità interna ed esterna e la costante relativi a due esperienze a temperature differenti, dalle due formule analoghe alla (3) otteniamo

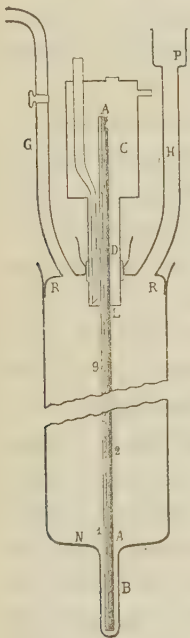
$$(5) \quad \frac{k}{k'} \cdot \frac{h'}{h} = \frac{\log^2(r + \sqrt{r^2 - 1})}{\log^2(r' + \sqrt{r'^2 - 1})}.$$

Dunque, come avevo detto, le presenti esperienze hanno bisogno di un calcolo più complicato fondato su questa formula più generale, per la quale come si vede è necessario trovare il modo di calcolare, per ogni coppia di

gli intervalli di temperatura fra l'asta e l'ambiente; e ammettere k costante significa pure ammettere che il coefficiente di conducibilità interna non varii sensibilmente entro i limiti di temperatura che assume l'asta in ogni singola esperienza.

esperienze, il rapporto $\frac{h'}{h}$. Cerchiamo per questo di fare intanto delle ricerche sperimentali, e prendiamo come sostanza di studio dapprima il piombo.

3. *Prime esperienze.* — La disposizione sperimentale è qui modificata in modo da poter servire ugualmente bene così per le temperature superiori a 0°, come per le basse temperature. L'asta AA' (fig. 1) di piombo puro di Kahlbaum di 6 mm. di diametro, lunga circa 60 cm. è disposta verticalmente dentro un cilindro MN di vetro di 8 cm. di diametro, lungo 45 cm., annerito all'interno. Questo cilindro MN è chiuso inferiormente, e nella parte centrale del fondo è tirato un tubicino B di 8 mm. di diametro lungo circa 7 cm., a pareti sottilissime; in questo viene introdotta un'estremità dell'asta, insieme alla polvere di una lega fusibile a 70°. Superiormente il cilindro è chiuso da un coperchio RR pure di vetro, e smerigliato. Questo coperchio ha un'apertura centrale per cui passa il collo D di una scatola metallica CD, saldata in L all'asta, in cui circola una corrente d'acqua proveniente da un grande serbatoio di 1 metro cubo. Il coperchio stesso ha poi tre tubature laterali; una di queste, la G, munita di rubinetto a tenuta, serve a connettere l'apparecchio con una pompa del tipo Geissler assai grande colla quale possiamo arrivare rapidamente ai raggi catodici. Per le altre due tubature del coperchio, la H, e l'altra uguale che nella figura



in sezione non può venir disegnata, passano i fili delle coppie termoelettriche che servono a misurare la temperatura in nove sezioni dell'asta distribuite a intervalli uguali. Questi fili sono masticiati a perfetta tenuta in P. Le coppie sono costituite da un filo di ferro di 0,24 mm. di diametro, e uno di argentana di 0,17 mm.; esse sono perfettamente uguali fra loro e graduate ripetutamente fra le temperature di 100° e — 180° con due termometri, uno di Alvergnat per le temperature sopra 0°, e uno di Altmann per le basse temperature corretto al Phys.-Tech. Reichsanstalt. Una delle giunture di ogni coppia è saldata accuratamente entro uno dei nove piccoli fori, del diametro di 0.5 mm., praticati nell'asta ad intervalli uguali di 50 mm., e l'altra è posta nel ghiaccio fondente all'esterno. Un commutatore a pozzetti di mercurio permette di congiungere a volontà ciascuna delle coppie con un galvanometro di Thomson. Le curve di graduazione delle coppie venivano spesso verificate.

Le serie d'esperienze di cui riferiamo prima i risultati furono fatte nel seguente modo. Tutto il cilindro MN è circondato da un grosso manicotto di lamina di zinco masticiato ad esso circolarmente in N. Quattro tubi se-

parati che arrivano al fondo di questo manicotto immettono in esso a getto continuo l'acqua dallo stesso grande serbatoio che alimenta la scatola CD. L'estremo B è introdotto per 6 cm. in un apparecchio simile a quello che si adopera per determinare il 100° dei termometri. Fra il fondo N del manicotto e l'estremo superiore dell'apparecchio a 100° è fissata una larga scatola anulare pure di lamina di zinco alta quasi due cm., nella quale scorre abbondante l'acqua che esce dalla parte superiore del manicotto. Della lana è introdotta negli interstizi fra questa scatola, la parete di vetro e il fondo del manicotto stesso.

In questo modo nelle prime esperienze l'ambiente e l'estremo superiore dell'asta si mantengono alla temperatura costante di circa 16°; mentre l'estremo inferiore è sempre mantenuto a 100°. Queste temperature venivano misurate con termometri confrontati con lo stesso termometro d'Alvergnot, e anche per mezzo di una coppia uguale alle altre nove avente una giuntura mobile a volontà.

Appena cominciato così il regime costante per queste temperature, si facevano successivamente a intervalli di pochi minuti, parecchie serie di misure delle temperature assunte dalle varie sezioni dell'asta. Ma passati appena 40 o 50 minuti le temperature delle nove sezioni dell'asta non cambiavano più sensibilmente col tempo, cioè si era già stabilito lungo l'asta lo stato stazionario di temperatura. Come esempio della regolarità delle esperienze riferisco qui una tabella relativa a 4 serie di misure fatte da questo momento in poi durante sei ore. Nella prima colonna di questa tabella, sono scritti i numeri d'ordine delle sezioni dell'asta a partire dall'estremo inferiore a 100°; le temperature delle sezioni stesse, osservate per ogni serie di misure, sono scritte in ciascuna delle quattro colonne seguenti fino alla sesta che ne dà le medie; la settima dà gli eccessi t_n di queste medie sulla temperatura ambiente; la penultima colonna dà poi la costante $2r = \frac{t_{n-1} + t_{n+1}}{t_n}$ relativa a tre sezioni dell'asta che sono ad intervalli di 50 mm.; e l'ultima dà la costante analoga $2p = \frac{t_{n-2} + t_{n-2}}{t_n}$ relativa a tre sezioni situate ad intervalli di 100 mm. ⁽¹⁾.

(¹) Osserviamo che per questa costante $2p$ vale la stessa formula (5) scritta per la $2r$.

TABELLA I.

Temperature degli estremi: 15°,3 e 100°. Ambiente a 15°,3.

Temperature dell'asta					Medie	Eccessi t_n	$2r$ $\frac{t_{n-1} + t_{n+1}}{t_n}$	$2p$ $\frac{t_{n-2} + t_{n+2}}{t_n}$
1	71,65	72,0	71,7	71,7	71,76	56,46	—	—
2	53,3	53,8	53,3	53,5	52,52	38,22	2,146	—
3	40,9	41,15	40,6	40,8	40,86	25,56	2,167	2,652
4	32,6	32,9	32,2	32,2	32,47	17,17	2,149	2,656
5	26,7	26,9	26,4	26,5	26,63	11,33	2,167	2,668
6	22,6	23,1	22,5	22,5	22,68	7,38	2,168	2,692
7	19,8	20,1	20,0	20,0	19,97	4,67	2,158	—
8	17,7	18,0	17,9	18,4	18,0	2,70	—	—
9	—	—	—	—	—	Medie	2,1592	2,667

Sarebbe superfluo riportare qui le tabelle relative ad altre esperienze eseguite nello stesso modo e che hanno lo stesso andamento di questa prima. Basterà dire che le medie di tutti i valori trovati in queste condizioni per le due costanti sono rispettivamente: $2r = 2.1581$ e $2p = 2.6656$.

4. È necessario prima di procedere oltre fare qui una osservazione sopra una proprietà che è certamente sfuggita a Wiedemann e Franz, e che mi pare renda questo metodo più adatto e più sicuro di quello che essi non lo credessero, specialmente per misure di confronto fra aste di diverso materiale, alle medesime temperature, com'era proprio il caso loro.

Ritorniamo alla formula $e^{la} + e^{-la} = 2r$, che definisce la costante $2r$: la derivata del primo membro rispetto ad l è positiva, poichè essendo a ed l positive, è anche: $e^{la} > 1$, e: $e^{-la} < 1$; dunque $2r$ cresce col crescere dell'intervallo compreso fra le sezioni dell'asta di cui vien misurata la temperatura. Le esperienze precedenti danno la misura di quest'aumento per un caso particolare; abbiamo trovato infatti che quando questo intervallo cresce da 50 mm. a 100 mm. la costante cresce da 2,1581 a 2,6656.

Ora poichè, come si vede dalle formule (3) o (5), il coefficiente di conducibilità interna (a parità delle altre condizioni) è inversamente proporzionale al $\log^2(r + \sqrt{r^2 - 1})$, dove $\lim_{r=1} (r + \sqrt{r^2 - 1}) = 1$, quando $2r$ è molto vicina a 2, un piccolo errore d'osservazione che faccia variare di poco $2r$ stessa, determina invece una notevole variazione nel coefficiente di conducibilità. Dunque, dichiarano Wiedemann e Franz, non è da assegnare troppo peso ai valori desunti da queste costanti quando esse non si discostano che poco dal valore 2. E così essi vengono a escludere, non solo che

il metodo sia applicabile con fiducia ai metalli buonissimi conduttori (per i quali $2r$ è vicinissima a 2) come l'argento, il rame, l'oro, di cui tuttavia essi danno i valori del coefficiente di conducibilità relativo trovato con questo stesso metodo, ma dichiarano anche che quella stessa causa d'errore è la principale ragione per cui essi, per tutti i materiali studiati, preferiscono le esperienze fatte nell'aria a quelle fatte nel vuoto, appunto perchè nelle prime la costante risulta maggiore, cioè più discosta da 2, che non nelle seconde.

Io ho detto prima che certamente ad essi è sfuggita la proprietà che la costante $2r$ cresce assai col crescere dell'intervallo fra le sezioni dell'asta di cui vien misurata la temperatura, poichè mi sembra certo, che, se essi avessero veduto questo modo semplice di aumentare la costante stessa, non avrebbero scelto condizioni peggiori d'esperienza per raggiungere in modo più incerto e più limitato lo stesso scopo.

Notiamo ancora che in luogo di calcolare la costante $2p$ direttamente dai quozienti $\frac{t_{n-2} + t_{n+2}}{t_n}$, come è stato fatto fin qui, possiamo anche calcolarlo dal valore trovato per la $2r$, servendoci della formula (3), dalla quale, ponendovi successivamente $l = 50$ mm. per la $2r$, e $l = 100$ mm. per la $2p$, deduciamo facilmente l'altra $p = \frac{M^4 + 1}{2M}$, dove $M = r + \sqrt{r^2 - 1}$; e da questa otteniamo $p = 2,6574$. valore che, a conferma della validità delle formole, è vicinissimo all'altro 2,6656 trovato direttamente.

Il valore poi della costante trovato da Wiedemann e Franz nelle stesse nostre condizioni di temperatura e nel vuoto per un'asta di piombo puro del diametro di 62 mm. e per un'intervallo: $l = 52$ mm., è: 2,176. Calcolando in modo simile al precedente il valore a cui si riduce questa costante, quando il diametro sia di 60 mm. come al presente, e l'intervallo $l = 50$ mm., troviamo il valore 2.168 vicinissimo, ma leggermente superiore al valore 2.158 trovato ora. Il leggero aumento può essere giustificato dal fatto che il vuoto ottenuto da Wiedemann e Franz con una pompa ad aria doveva essere assai meno spinto di quello ottenuto qui, con una buona pompa a mercurio.

5. Altre esperienze furono fatte poi con una disposizione simile alla precedente, con la sola differenza che al piccolo apparecchio di Regnault a 100° in cui era prima introdotto il solo tubicino B, ne avevo' sostituito uno molto più grande in cui era introdotto tutto il cilindro MN. Così l'estremo superiore dell'asta era sempre a 16° e l'estremo inferiore a 100° come prima, ma con l'ambiente ora a 100° invece che a 16° . Dobbiamo qui osservare subito, una volta per sempre, che le stesse formole trovate prima per il caso in cui l'ambiente fosse alla temperatura dell'estremo più freddo, valgono senza modificazioni anche per quest'altro caso in cui l'am-

biente si trova invece alla temperatura dell'estremo dell'asta più caldo. Infatti, essendo ora la temperatura dell'ambiente sempre più alta di quella dell'asta, l'analogia alla (1) in questo caso è

$$\frac{d^2t}{dx^2} = -\frac{4h}{kd}t;$$

se sostituiamo in questa $t' = -t$ si ritorna alla (1) stessa in t' , e quindi come prima si giunge alla formula

$$\frac{t'_{n-1} + t'_{n+1}}{t'_n} = e^{ia} + e^{-ia} = \frac{t_{n-1} + t_{n+1}}{t_n};$$

per cui le formule posteriori (3) e (4) rimangono le stesse. E così la tabella II, che riporto pure come esempio dell'andamento di queste esperienze con l'ambiente a 100°, è in tutto simile alla tabella I toltochè l'ultima colonna dà ora gli eccessi t_n della temperatura ambiente sulle temperature dell'asta.

TABELLA II.

Temperature degli estremi: 16°, 7 e 100°, Ambiente a 100°.

Temperatura dell'asta						Medie	Eccessi t_n	$2r'$	$2p'$
1	99,3	99,5	99,2	99,4	99,5	99,38	—	—	—
2	99	99,4	89,1	99	99,3	99,16	—	—	—
3	92,1	98,35	98,25	98,1	97,9	98,11	1,89	—	—
4	97	97,1	96,9	96,7	96,7	96,88	3,12	2,298	—
5	95	94,9	94,5	94,6	94,6	94,72	5,28	2,307	3,320
6	90,9	91	90,9	90,9	91	90,94	9,06	2,309	3,363
7	84,5	84,6	84,3	84,1	84,3	84,36	15,64	2,328	3,341
8	72,9	72,75	72,65	72,45	72,5	72,65	27,35	2,289	—
9	43,1	53,02	52,8	53,1	53	53,03	47,97	—	—
						Medie		2,3062	3,341

La media dei valori trovati in queste nuove condizioni per la costante relativa all'intervallo di 50 mm. è: $2r' = 2,3221$, e quella per l'intervallo di 100 mm. è: $2p' = 3,40915$.

6. Applicando allora la formula (5) alle prime esperienze con l'ambiente a 15° e a queste ultime con l'ambiente a 100°, essendo k, h, r e p rispettivamente i coefficienti di conducibilità interno ed esterno e la costante relativa alle prime, e k', h', r' e p' gli elementi corrispondenti relativi alle seconde, avremo (vedi nota a pag. 624)

$$\frac{k}{k'} \frac{h}{h'} = \frac{\log^2(r' + \sqrt{r'^2 - 1})}{\log^2(r + \sqrt{r^2 - 1})} = \frac{\log^2(p' + \sqrt{p'^2 - 1})}{\log^2(p + \sqrt{p^2 - 1})}.$$

Sostituendo qui i valori dati dalle esperienze troviamo, rispettivamente dai due quozienti, i valori 2,0092 e 2,0109; cosicchè tanto con le costanti relative all'intervallo di 50 mm. quanto con quelle relative all'intervallo di 100 mm. troviamo

$$(6) \quad \frac{k}{k'} \cdot \frac{h'}{h} = 2,01.$$

Ora osserviamo che le temperature delle diverse sezioni dell'asta nelle ultime esperienze, sono, è vero, più alte delle temperature che le medesime sezioni assumono nelle prime esperienze; ma sappiamo, per numerose determinazioni fatte con varî metodi, che il coefficiente di conducibilità interno fra le temperature di 0° e 100°, e anche spesso in limiti più estesi, per alcune sostanze tende a crescere, per altre più numerose a decrescere con l'aumentare della temperatura, ma varia sempre in modo poco sensibile. Per citare determinazioni recenti sul nostro caso ricorderò che W. Jäger e H. Diesselhorst ⁽¹⁾ trovano per il piombo puro a 18° un coefficiente $k = 0,0827$; a 100° invece $k = 0,0815$. Possiamo quindi fin da ora prevedere che il valore del rapporto $\frac{k'}{h}$ deve discostarsi molto poco dal valore 2,01 ora trovato, benchè debba essere alquanto più piccolo, essendo $\frac{k}{h'}$ leggermente maggiore di 1.

7. Sarebbe stato opportuno, dopo questo risultato, modificare la teoria di Fourier introducendo per l'irraggiamento una formola molto più rispondente al vero in limiti vasti che non sia quella di Newton; per esempio la formola di Stéfan. Le condizioni teoriche per la validità della legge di Stéfan sarebbero nel nostro caso approssimativamente soddisfatte, inquantochè uno dei corpi raggianti, cioè l'ambiente, si può ritenere rigorosamente nero, per la sua forma e per essere annerito; e l'altro, l'asta, non molto diversa da un corpo grigio. Di più la legge di Stéfan ha anche per noi il vantaggio di essere stata riconosciuta la più esatta per le basse temperature ⁽²⁾.

Ma l'introduzione della legge di Stéfan nell'equazione (1) di Fourier conduce alla relazione

$$\frac{d^2T}{dx^2} = a^2(T^4 - T_0^4),$$

dove T e T_0 sono le temperature assolute di una sezione dell'asta e dell'ambiente. Essa si può scrivere, indicando al solito la funzione T con y , e ponendo $y' = p$,

$$p \frac{dp}{dy} = a^2(y^4 - y_0^4);$$

⁽¹⁾ W. Jäger u. H. Diesselhorst, *Wissensch. Abh. d. Phys. Techn. Reichsanstalt*, 3, 1900.

⁽²⁾ M. Coman, *Comptes Rendus*, t. CXXXIII, pag. 803, 1901.

da cui

$$p^2 = 2a^2 \left(\frac{y^5}{5} - y_0^4 y \right) + C;$$

e finalmente

$$x = \int \frac{dy}{\sqrt{2a^2 \left(\frac{y^5}{5} - y_0^4 y \right) + C}} + C',$$

che darebbe la distanza x in funzione della temperatura y , ma espressa per mezzo di un integrale iperellittico. Per questo non si può procedere più oltre nel calcolo almeno in forma rigorosa.

8. Ma per determinare direttamente il rapporto $\frac{h'}{h}$ possiamo girare la difficoltà col seguente artificio. Consideriamo una porzione assai limitata dell'asta, per esempio quella compresa fra le sezioni 4 e 6, o 4 e 7, scegliendo appunto la parte media dove il fenomeno è certamente più regolare. In una porzione così limitata la temperatura delle sezioni varia di poco, cioè di circa 6° o 12° al massimo; quindi per la stessa esperienza e per un elemento qualunque della porzione considerata possiamo ritenere la h costante. Se indichiamo allora con T la temperatura media assoluta di un elemento d'asta compreso in questa porzione, e con T_0 quella dell'ambiente, nelle condizioni delle prime esperienze (tabella I) la quantità di calore Q irraggiata per unità di superficie, sarà secondo la legge di Newton: $Q = h(T - T_0)$. Mentre secondo la legge di Stéfán questa medesima quantità di calore sarà espressa da $Q = \mu(T^4 - T_0^4)$, dove μ è il coefficiente secondo la legge di Stéfán, che possiamo qui ritenere sempre rigorosamente costante. Il valore di h relativo all'elemento considerato sarà dunque

$$h = \mu \frac{T^4 - T_0^4}{T - T_0} = \mu(T^3 + T^2 T_0 + T T_0^2 + T_0^3).$$

Se poi T' indica la temperatura assoluta dello stesso elemento d'asta e T'_0 quella dell'ambiente nelle condizioni delle ultime esperienze (tabella II), la nuova quantità di calore Q' , questa volta ricevuta dall'asta per unità di superficie, sarà, secondo la legge di Newton, $Q' = h'(T'_0 - T')$; e secondo la legge di Stéfán $Q' = \mu(T_0'^4 - T'^4)$; per cui

$$h' = \mu \frac{T_0'^4 - T'^4}{T'_0 - T'} = \mu(T'^3 + T'^2 T'_0 + T' T_0'^2 + T_0'^3).$$

E allora potremo determinare il rapporto $\frac{h'}{h}$ dalla relazione

$$\frac{h'}{h} = \frac{T'^3 + T'^2 T'_0 + T' T_0'^2 + T_0'^3}{T^3 + T^2 T_0 + T T_0^2 + T_0^3}.$$

Se sostituiamo in questa a T e T₀, T' e T'₀ i valori dati dalle tabelle successivamente per le sezioni 4, 5, 6 e 7 (aggiungendo si intende 273 ad ognuno di questi) troviamo rispettivamente $\frac{h'}{h} = 1,949; = 1,989; = 1,999$
 $= 1,975$, che sono dunque i quattro valori del rapporto $\frac{h'}{h}$ relativo ad elementi di asta che comprendono rispettivamente le sezioni 4, 5, 6 e 7. Dunque il valore medio di questo rapporto nella porzione considerata potremo prenderlo uguale alla media di questi valori, cioè $\frac{h'}{h} = 1,978$. Sostituendo questo nella (6) otteniamo:

$$(7) \quad \frac{k}{k'} = 1,016.$$

9. Per il rapporto analogo fra i coefficienti di conducibilità interna del piombo alle temperature di 18° e 100° Jäger e Diesselhorst, con un metodo fondato sulla determinazione dello stato non stazionario, trovano come abbiamo visto il valore $\frac{825}{815} = 1,015$. Esperienze assai anteriori di L. Lorenz⁽¹⁾ danno pure per il rapporto fra il coefficiente di conducibilità del piombo a 0° (trovato uguale a 0,0836) e quello a 100° (trovato uguale a 0,0796) il valore $\frac{836}{796} = 1,096$. La concordanza abbastanza buona fra questi precedenti risultati e il valore di $\frac{k}{k'}$ trovato ora (k possiamo intenderlo misurato a circa 35° e h' a circa 80°, v. tab. I e II), mi conferma nell'attendibilità del metodo. Osservo che fondando il calcolo sulla legge di Newton si sarebbe trovato, come si deduce dalla (6), per $\frac{k}{k'}$ il valore 2,01 enormemente errato.

10. Si vede già da queste esperienze a temperature superiori a 0° che il metodo da me proposto in questa Nota fondato sulla legge di Stéfán è da preferirsi a quello fondato sulla legge di Newton; ed è il solo capace di dare risultati attendibili nel nostro caso in cui variano le condizioni di temperatura dell'ambiente e dell'asta. Esso è poi tanto più da preferirsi per le esperienze che descriverò in una prossima Nota, eseguite a basse temperature, inquantochè è chiaro che per queste la divergenza fra la legge di Newton e quella di Stéfán si accentua notevolmente.

(¹) Wied. Ann., 13, pp. 422 e 582, 1881.

Chimica. — *Sulle proprietà dell'idrosolo piombico* ⁽¹⁾. Nota di I. BELLUCCI e N. PARRAVANO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

In prosecuzione delle ricerche esposte nella nostra Nota precedente ⁽²⁾, abbiamo voluto sperimentare come l'idrosolo piombico si comportasse crioscopicamente e di fronte agli elettroliti.

Si sono eseguite a tal uopo una serie di determinazioni del punto di congelamento di idrosoli piombici, di concentrazione e natura differenti.

Tali determinazioni si sono potute effettuare perchè il nostro idrosolo, come già abbiamo accennato, dopo congelamento torna a ridisciogliersi completamente inalterato, tantochè i risultati delle esperienze qui sotto riferite sono stati più volte controllati sulla stessa quantità di soluzione colloidale. Incidentalmente facciamo qui notare che, allorchè si fa congelare l'idrosolo piombico, si osservano nettamente i cristalli di ghiaccio separati dalla gelatina piombica; tornando alla temperatura ordinaria tutto scompare in un liquido omogeneo. Le striature che si osservano in tal caso nella massa del ghiaccio sono quindi costituite da acido piombico che gode la proprietà di un solo solido.

Abbiamo anzitutto esaminato i seguenti due idrosoli di reazione perfettamente neutra.

I. Un idrosolo contenente gr. 0,3174 di PbO^2 e gr. 0.0081 di K^2O per 100 cmc. non abbassa affatto il punto di congelamento dell'acqua.

II. Un idrosolo contenente gr. 0,1288 di PbO^2 e gr. 0,0330 di K^2O per 100 cmc. non abbassa affatto il punto di congelamento dell'acqua.

Gli idrosoli di reazione neutra non dimostrano adunque alcuna pressione osmotica, sebbene nel caso dell'esperienza II l'alcali dosato nella soluzione avrebbe dovuto provocare un abbassamento di $0^{\circ},022$.

Senza più curarci di stabilire il quantitativo in potassa abbiamo allora ripetuto delle determinazioni crioscopiche sopra idrosoli di varia concentrazione in PbO^2 , dializzati per un numero diverso di ore (crescente da III a VI) e quindi leggermente e diversamente alcalini.

III. Idrosolo all'1,93 % di PbO^2 ; dializzato per 24 ore; abbassamento osservato $0^{\circ},09$.

IV. Idrosolo al 4,68 % di PbO^2 ; id. id. abbassam. $0^{\circ},09$.

V. Idrosolo al 2,42 % di PbO^2 , dializzato per 36 ore; abbassam. $0^{\circ},07$.

VI. Idrosolo al 0,58 % di PbO^2 dializzato per 40 ore; abbassam. $0^{\circ},015$.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, vol. XV, fasc. 9°, pag. 512.

Mentre adunque nel caso dell'idrosolo puro, contenente quantità di potassa non più rivelabili alle carte reattive, non si potè accertare alcun abbassamento, negli ultimi casi ora citati, in cui si avevano degli idrosoli leggermente ma manifestamente impuri di alcali, si notarono abbassamenti del punto di congelamento dell'acqua naturalmente tanto più spinti quanto minore era stato il tempo di dialisi.

Si potrebbe quindi quasi supporre che quell'alcali, il quale non esercita azione sulle carte di tornasole, non palesi neppure la sua presenza abbassando il punto di congelamento dell'acqua.

Come è ben noto, la maggior parte degli idrosoli viene coagulata per l'aggiunta di quantità variabili, ma generalmente piccole, di un elettrolita. Si hanno a tale riguardo nel campo degli idrosoli tutte le gradazioni possibili poichè si passa ad es. dall'idrosolo dell'acido tungstico, il quale nella sua grande stabilità non risente alcuna azione coagulante, ad altri idrosoli che coagulano subito e totalmente per l'aggiunta di minime quantità di un elettrolita.

Sovra questi ultimi idrosoli sono state compiute un gran numero di ricerche nell'intento di stabilire una regolarità nel potere di formazione del ghelo da parte dei diversi elettroliti e per dedurre la vera causa per cui questi ultimi agiscono da coagulanti sulle soluzioni colloidali. I risultati a cui sono giunte le esperienze eseguite in proposito non offrono però la concordanza desiderabile e la questione resta tuttora molto oscura ed in attesa di nuove indagini sperimentali.

Diverse sono pertanto le cause che hanno contribuito e contribuiscono a dare questi risultati fra loro non paragonabili e discordanti.

Anzitutto queste ricerche sono state generalmente compiute sopra i diversi idrosoli in condizioni sperimentali differenti per ogni singolo caso. In secondo luogo poi non si è sempre tenuto conto che il fenomeno della coagulazione di un idrosolo è soggetto di per sè stesso a molteplici cause che lo modificano grandemente.

Alcuni elettroliti possono dare origine ad un idrosolo solido, altri ad un idroghele; in entrambi i casi si ha apparentemente lo stesso fenomeno di coagulazione, ma evidentemente essi vanno tenuti ben differenziati e non confusi, come dai più si è fatto fino ad oggi in tale ordine di ricerche. Lottermoser e Meyer⁽¹⁾ ad esempio, nelle loro esperienze quantitative eseguite a tale riguardo sull'idrosolo di argento metallico hanno trovato che degli elettroliti che formavano il ghelo argenteo erano necessarie soltanto quantità minime ($1\frac{1}{2}$ cmc. circa di soluz. norm.), mentre di quelli che separavano il solo solido ne occorreavano quantità molto maggiori (14 cmc.). Di più Gio-

(¹) Journ. prakt. Chem. [2] 56, 241.

litti (1) ha potuto stabilire una differenziazione a questo riguardo fra gli acidi monobasici ed i bibasici.

Si può avere inoltre differenza nella natura del fenomeno a seconda che si aggiunge la soluzione dell'elettrolita all'idrosolo o viceversa; così l'idrosolo di idrato ferrico (ottenuto secondo Péan) dà idrosolo solido od idroghele a seconda che nel primo caso si versa l'elettrolita (HCl od HNO_3) nell'idrosolo, ovvero nel secondo caso l'idrosolo nell'elettrolita.

Altro fattore che modifica notevolmente il fenomeno è il grado di diluizione a cui trovasi l'idrosolo. Gli stessi Lottermoser e Meyer (loc. cit.) hanno trovato che con l'aumentare la diluizione dell'idrosolo argentario deve essere accresciuta molto notevolmente la quantità di acido che agisce da coagulante. In generale può dirsi che una forte diluizione dell'idrosolo ritarda la formazione del ghele.

Ma non sono queste soltanto le cause che complicano il fenomeno della coagulazione e che hanno condotto i diversi autori a risultati disparati. È stato a lungo trascurato l'esame oltrechè della natura del coagulo anche delle dimensioni delle particelle che vanno a costituirlo. Nel caso del nostro idrosolo piombico abbiamo ad es. avuto occasione di notare che alcuni elettroliti provocano la coagulazione dell'idrosolo soltanto parzialmente ed a gradi, generando la formazione di fiocchetti di una certa grandezza; la quantità di tali fiocchetti va crescendo col tempo, ma le dimensioni delle particelle che si vanno successivamente separando non sono sempre le stesse. In altri casi abbiamo notato che l'aggiunta dell'elettrolita non disturba momentaneamente l'equilibrio dell'idrosolo; dopo un certo tempo però si può scorgere aderente alle pareti del recipiente in cui si fa l'esperienza una pellicola gelatinosa, di natura evidentemente differente dai precedenti coaguli. Come si vede adunque, oltre che la natura del coagulo (solo solido o ghele), la diluizione dell'idrosolo e quella dell'elettrolita, ecc., concorre a complicare il fenomeno della coagulazione anche la diversa dimensione dei fiocchi che costituiscono il coagulo. Solo recentemente si è cominciato a tener conto di quest'ultima essenziale condizione di fatto; così nel lavoro accurato del Freundlich (2), eseguito nel laboratorio del prof. Ostwald, e nelle ricerche recentissime del Giolitti (3) su tale indirizzo.

Si aggiunga a tutto ciò che nella massima parte delle esperienze di coagulazione anche recenti si è tenuto unicamente conto della concentrazione dell'idrosolo, facendo completa astrazione dal contenuto maggiore o minore in « Solbildner » che pure sappiamo essere di così generale influenza su tutte le proprietà di una soluzione colloidale e specialmente sopra quelle di precipitazione.

(1) Gazz. Chim. Ital., 35 (II), 191 (1905).

(2) Zeitschr. physik. Chem., 44, 129 (1903).

(3) Gazz. chim. Ital., 36 (II), 157 (1906).

Ricordiamo a questo proposito l'opinione autorevole del prof. Iordis ⁽¹⁾ il quale fa notare la necessità assoluta di dare un'analisi completa del solo su cui si sperimenta ed il bisogno quindi di operare sempre sopra soli di eguale composizione per trarne risultati confrontabili.

Noi abbiamo voluto prendere quest'occasione per ricordare quanto mai sia complesso il fenomeno in discussione e quanta poca base scientifica abbiano le esperienze che non sieno salvaguardate da tutti i possibili errori che queste cause non eliminate possono generare.

Per quanto però quasi mai sieno state tenute nel debito conto tutte le circostanze sopra notate, dall'insieme del farraginoso materiale sperimentale accumulato in proposito saltano fuori concordemente alcune regolarità. E noi nelle esperienze eseguite in proposito sul solo piombico ci siamo per l'appunto contentati di verificare grossolanamente, così come i metodi ordinari di indagine lo permettono, se queste regolarità si verificassero anche nel nostro caso.

Le nostre prove sono state eseguite a temperatura ordinaria sopra un idrosolo di diluizione molto spinta affinché il fenomeno potesse meglio osservarsi (gr. 0,0759 di PbO^2 ; gr. 0,0022 di K^2O per 100 cmc.). A 5 cmc. di tale idrosolo si aggiungeva un cmc. di soluzione $\text{N}/_{100}$ dei vari elettroliti più comuni qui sotto indicati. Tenendo di mira il tempo impiegato nella coagulazione e l'intensità di questa possiamo, a seconda della loro potenza decrescente, ordinare i seguenti anioni e cationi a questo modo:

Anioni (sali di potassio).

1. J, $\text{Fe}''\text{Cy}_6$, Tartrico, Fl;
2. Acetico, CrO^4 , IO^3 , NO^3 , SO^4 , SCN, Cl, Br, Cr^2O^7 , MnO^4 , ClO^3 , ClO^4 , $\text{Fe}''' \text{Cy}^6$;
- 3) IO^4 , Ossalico, CO^3 , AsO^4 .

Cationi (cloruri).

1. Al, Fe''' , Ca, Sr, Ba, Mg, Cd, Hg, Mn, Ni, Co, Cu.
2. NH^4 , Cs, Li, K, Rb, Na.

Nel caso degli anioni i termini della serie 1 provocano una coagulazione istantanea e totale; quelli della serie 2 la provocano invece solo parziale, ed infine quelli dell'ultima serie sono quasi inattivi sull'idrosolo piombico.

A proposito degli anioni vogliamo solo ricordare che noi avevamo provato anche l'azione coagulante dell'arsenito potassico; in questo caso però abbiamo osservato il fatto abbastanza notevole che per opera di tale reattivo l'idrosolo piombico va decolorandosi fino a divenire incolore, nel mentre si forma nel liquido una sospensione bianca, polverosa, che va man mano depositandosi

⁽¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem., 44, 201 (1905).

al fondo. Questo fatto sta ad indicare che l'anione $[\text{AsO}_3]'''$ non esercita una azione coagulante in analogia con tutti gli altri anioni sperimentati, ma reagisce con l'idrosolo dell'ac. piombico.

Di reazioni di tale genere fra colloide ed elettrolita a nostra saputa esistono pochissimi casi, tra cui notevoli quelli trovati da Lottermoser e Meyer (loc. cit.) fra l'idrosolo di argento metallico ed i cloruri ferrico, ramico e mercurico, i quali ultimi vengono ridotti al grado di ossidazione inferiore con formazione di cloruro di argento. Noi stiamo ora cercando le condizioni migliori di indagine per fare oggetto di studio tale reazione.

Anche i cationi, come vedesi, si differenziano nell'azione coagulante; quelli della serie 1 provocano una coagulazione totale, quelli della serie 2 soltanto una parziale,

Va naturalmente notato che sia nel caso degli anioni che dei cationi alcune soluzioni adoperate si trovavano in condizioni di profonda scissione idrolitica per modo che non è possibile riferire l'azione precipitante osservata unicamente all'anione od al catione presi a considerare.

Mentre nel caso degli anioni non è dato trovare alcuna relazione tra la valenza di essi ed il loro potere coagulante, nel caso dei cationi, risulta abbastanza manifesta, come vedesi, l'influenza della valenza sul potere coagulante, come dalla generalità degli autori è stato sempre confermato. I cationi a valenza maggiore hanno il potere coagulante più marcato.

Ricordiamo da ultimo che noi abbiamo eseguito le stesse esperienze di precipitazione nelle identiche condizioni, ma raddoppiando il volume della soluzione coagulante. Coll'accresciuto volume era naturalmente aumentata l'azione coagulante, però le serie da noi riportate degli anioni e cationi subivano qualche spostamento nel senso che al volume accresciuto per tutti gli elettroliti di una stessa quantità, non corrispondeva un'azione coagulante egualmente aumentata.

Fisica. — *Sulla velocità di diffusione degli elettroliti.* Nota di G. BRUNI e B. L. VANZETTI, presentata dal Socio G. KOERNER.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Cristallografia. — *Osservazioni cristallografiche su alcuni minerali di Brosso e Traversella* ⁽¹⁾. Nota di LUIGI COLOMBA, presentata dal Socio G. STRUEVER.

In questa mia Nota, la quale fa seguito alle altre in cui mi occupai della scheelite di Traversella ⁽²⁾, e della baritina di Brosso e Traversella ⁽³⁾, accennerò ai risultati delle mie osservazioni riguardanti alcune altre specie proprie dei detti giacimenti e già segnalate da G. Struever ⁽⁴⁾, ad eccezione della tetraedrite.

1) *Villarsite di Traversella.*

È noto come col nome di *villarsite* venga indicata una sostanza proveniente da Traversella e costituita da un idrosilicato di magnesio e ferro. Dufrenoy ⁽⁵⁾ l'aveva considerata come una distinta specie minerale, ma posteriormente Des Cloizeaux ⁽⁶⁾ la considerò, come anche ora è da tutti ammesso, quale un prodotto di alterazione di olivina che si presentava in cristalli dotati di una pseudosimmetria esagonale molto evidente derivante da una tripla geminazione analoga a quella determinata da A. Scacchi ⁽⁷⁾ nella olivina del Vesuvio.

Nell'estate del 1905 trovai associati alla magnetite, dolomite e clorite, alcuni cristalli pseudoesagonali indubbiamente riferibili alla villarsite in causa dei loro caratteri chimici e fisici; questi cristalli colorati in verde grigiastro che talvolta tende al bianco, hanno l'aspetto di bipiramidi esagone ampiamente smussate dalle facce di un pinacoide; solo raramente appaiono altre forme che fanno scomparire del tutto l'aspetto esagonale dei cristalli; le loro dimensioni raggiungono a stento i 3 o 4 millimetri.

Questi cristalli presentano un certo interesse per il fatto che, non solo confermano in modo singolare la completa identità cristallografica della villarsite con la olivina, ma pur anche dimostrano come la comparsa di una pseudosimmetria esagonale non sia per nulla necessariamente collegata colla esistenza di una poligeminazione, non essendovene in essi traccia alcuna.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto Mineralogico della R. Università di Torino.

⁽²⁾ *Sulla scheelite di Traversella*, Rendic. dell'Acc. dei Lincei, XV, serie V, 1° sem., pag. 281.

⁽³⁾ *Baritina di Traversella e di Brosso*, id. id., 2° sem., pag. 419.

⁽⁴⁾ *Studi sulla mineralogia italiana: Pirite del Piemonte e dell'Elba*, Mem. della R. Acc. delle Scienze di Torino, serie II, vol. XXVI (estratto).

⁽⁵⁾ *Sur la villarsite*, Comp. Rendus de l'Ac. de France (1842), XIV, pag. 697.

⁽⁶⁾ *Manuel de Minéralogie* (1862), I, pag. 95.

⁽⁷⁾ *Jahrb. für Miner. und Geol.*, 1876, pag. 637.

Invero se si orientano i cristalli da me esaminati nel modo indicato nella figura 1, si hanno in essi delle forme che, pur essendo in parte da considerarsi come nuove nella villarsite, sono invece assai frequenti nella olivina.

Il cristallo rappresentato nella figura 1 corrisponde alla semplice combinazione $a\{100\}$, $s\{120\}$, $e\{111\}$ e la sua evidente pseudosimmetria esagonale dipende dalle minime differenze esistenti fra gli angoli 111.100 ; 120.100 . Meno frequentemente si hanno oltre alle precedenti anche la $m\{110\}$ e la $r\{130\}$.

La grande analogia cristallografica esistente fra questi cristalli e quelli di olivina risulta poi chiaramente dalla seguente tabella in cui sono riportate

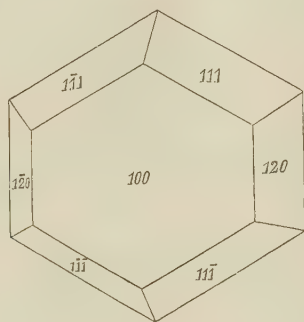


FIG. 1.

le misure angolari da me ottenute ed i valori teorici dati dal Dana ⁽¹⁾ per la olivina:

	Valori ottenuti	Valori teorici per la olivina
$111.1\bar{1}1$	$40^{\circ}7'$	$40^{\circ}5'$
111.100	$42^{\circ}38' ; 42^{\circ}41'$	$42^{\circ}38'$
110.100	$25^{\circ} ; 25^{\circ}2'$	$24^{\circ}58'30''$
120.100	$42^{\circ}49' ; 42^{\circ}52'$	$42^{\circ}58'$
130.100	$54^{\circ}28'$	$54^{\circ}24'$

essendo le piccole differenze riscontrate specialmente negli ultimi valori una conseguenza del poco buono aspetto delle facce misurate.

2) Siderite di Traversella.

La siderite è molto frequente sia a Brosso che a Traversella, essendo nella massima parte dei casi in cristalli costituiti da romboedri a facce curve e che talvolta assumono un aspetto selliforme.

(1) *System of Mineralogy* (1892), pag. 451.

A Traversella, e meno frequentemente anche a Brosso, si incontrano talvolta dei cristalli aventi un aspetto più regolare e che sono più complessi. Essi risultano dalla $r\{100\}$, $m\{10\bar{1}\}$ e presentano le facce 100 striate parallelamente alle intersezioni con la 110; le dimensioni di questi cristalli possono, specialmente a Traversella, raggiungere i due o tre centimetri di altezza.

Meno frequentemente si osservano a Traversella dei cristalli aventi l'aspetto di prismi tozzi e che corrispondono alla combinazione $c\{111\}$, $r\{100\}$, $f\{11\bar{1}\}$, $d\{33\bar{5}\}$, $a\{10\bar{1}\}$ osservandosi anche nella zona 100.110 uno scalenoedro difficilmente determinabile (fig. 2). I simboli delle dette forme vennero ricavati dalle seguenti misure:

	Valori ottenuti	Valori teorici ($c=0,8184$)
100.10 $\bar{1}$	53°30'	53°30'
11 $\bar{1}$.10 $\bar{1}$	40°2'; 40°3'	40°3'
33 $\bar{5}$.10 $\bar{1}$	30°57'; 31°2'	30°51'

Per quanto riguarda lo scalenoedro giacente nella zona 100.110, lo stato delle sue facce non permise che misure approssimative; ottenni per l'angolo

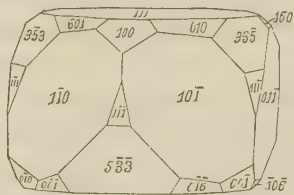


FIG. 2.

fatto dalle sue facce con quelli adiacenti della 10 $\bar{1}$, valori varianti fra 55° e 56° e per l'angolo con 100 valori compresi fra 8° e 9°.

Questa zona è, almeno sino ad ora, del tutto priva di scalenoedri nella siderite, mentre invece ne è ricchissima nella calcite, essendo i simboli corrispondenti esprimibili mediante il simbolo generale $m\ 10$ in cui, stando solo alle forme riportate da Goldschmidt (¹), m varia fra 1,5 e 14.

Ora se si tien conto delle modificazioni angolari che si debbono avere in detti scalenoedri, passando dalla calcite alla siderite, in causa della variazione nel valore della costante cristallografica, si può riferire lo scalenoedro da me osservato al simbolo $g\{610\}$, come quello che per i suoi valori angolari più si approssima a quelli da me trovati, avendosi:

610.10 $\bar{1}$	Valori teorici	55°53'	Valori ottenuti	55°56°
610.100	id. id.	8°38'	id. id.	8°-9°

(¹) *Index der Krystallformen der Mineralien*, 1886, vol. 1°, pag. 371.

Malgrado ciò, almeno per ora questa forma deve considerarsi come molto dubbia.

Questi cristalli presentano l'aspetto di quello indicato nella figura 2; in essi le facce $11\bar{1}$ sono sempre molto ruvide; molto meno lo sono quelle della $33\bar{5}$ che appaiono leggermente curve ed appannate; spesso striate sono le facce della 100. Il pinacoide è sempre non solamente striato ma presenta spesso dei veri solchi.

Le facce $10\bar{1}$, che sono sempre sufficientemente nitide e lucenti, presentano però spesso delle leggere curvature che lasciano supporre la presenza di facce vicinali.

Le più frequenti e maggiormente visibili fra queste curvature si hanno nelle zone $10\bar{1}.11\bar{1}$ ed in alcuni casi anzi esse si mostrano abbastanza accentuate da dare delle immagini distinte; in un cristallo misurai fra una di queste facce vicinali e la $10\bar{1}$ un angolo di $1^\circ 41'$.

Notevole è poi il fatto che quando queste curvature compariscono su una delle facce della $10\bar{1}$, esse si manifestano su tutte le altre, per cui si può concludere che non sono accidentali, ma che appartengono ad uno scalenoedro molto prossimo al prisma.

In altri casi si osservano altre curvature meno accentuate ancora e contenute nelle zone $10\bar{1}.111$ e che lasciano supporre una tendenza alla comparsa di un isosceloedro appena inclinato sulle facce della $10\bar{1}$; in questo caso però manca il carattere della presenza costante delle dette curvature su tutti gli spigoli $10\bar{1}.111$.

3) *Calcopirite di Traversella.*

Questa specie è assai frequente tanto a Brosso quanto a Traversella, essendo però molto più abbondante in quest'ultima località, dove talvolta si presenta in cristalli che tappezzano delle piccole geodi incluse nella dolomite e che hanno comunemente uno spiccatissimo abito tetraedrico, sebbene in essi siano sempre presenti tanto la $p\}x\ 111\}$, quanto la $p_1\}x\ 1\bar{1}1\}$.

Solo in alcuni casi i cristalli tendono ad assumere un aspetto oloedrico e questo lo notai specialmente in un gruppo di individui che si presentavano geminati parallelamente ad 111 . Però anche in questi cristalli si scorgono delle differenze fra le facce dei due tetraedri per il fatto che frequentemente sulle facce dell'uno si osservano degli accrescimenti posteriori i quali mancano sulle facce dell'altro, accrescimenti che si presentano sotto forma di rilievi a perimetro irregolare ma limitati da ogni parte da facce piane iso-orientate con quelle dei cristalli su cui compariscono.

Quando i cristalli hanno aspetto tetraedrico si nota che le facce del tetraedro più sviluppato sono sempre fortemente striate mentre invece sono nitidissime quelle dell'altro tetraedro.

Le forme da me osservate nei cristalli di Traversella sono le seguenti: $c\}001\}$, $p\}x\ 111\}$, $p_1\}x\ 1\bar{1}1\}$, $e\}101\}$, $z\}201\}$, $g\}x\ 313\}$, $Y\}x\ 515\}^*$

$\mu \{ \chi 1111 \}^*$ essendo quelle segnate con asterisco da considerarsi come nuove.

La 001 è molto rara e sempre si presenta lineare ad eccezione che nei cristalli geminati ad abito ottaedrico, nei quali si manifesta sotto forma di piccole e nitide facce quadrate.

Molto frequenti sono la 101 e la 201 sotto forma sempre di facce nitide e sufficientemente sviluppate; rarissime sono la $\chi 313$ e $\chi 515$ osservate sotto forma di facce striate in un solo cristallo; comune è invece la $\chi 1111$, la quale appartiene a quella serie di forme che vennero da Penfield ⁽¹⁾ considerate come vicinali della 110, essendo molto prossima alla 551 di Lewis ed Hall ⁽²⁾.

Io la osservai in alcuni cristalli che presentavano la combinazione $\chi 111$, $\chi 1\bar{1}1$, 101, 102, $\chi 1111$ e se talvolta le sue facce erano striate, in alcuni casi tuttavia potei avere delle immagini abbastanza nette.

I valori angolari da me ottenuti sono i seguenti:

	Valori ottenuti	Valori teorici (Dana) ⁽³⁾
$\chi 1\bar{1}1.001$	54°22'	54°20'
$\chi 1\bar{1}1.\chi 111$	70°9'	70°7'30"
$\chi 1\bar{1}1.101$	34°59'; 35°2'	35°3'45"
$\chi 1\bar{1}1.201$	39°11'	39°6'
$\chi 1\bar{1}1.\chi 313$	42°47'	42°51'
$\chi 1\bar{1}1.\chi 515$	48°9'	48°13'
$\chi 1\bar{1}1.\chi 11\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	39°35'; 39°36'	39°40'

Assumendo come fondamentale l'angolo $\chi 1\bar{1}1.001 = 54°22'$ si avrebbe per la calcopirite di Traversella:

$$c = 0,98645$$

I cristalli impiegati per le mie ricerche erano tutti di dimensioni piccole, difficilmente raggiungendo essi un'altezza di 3 o 4 millimetri; si osservano però a Traversella dei cristalli più voluminosi che sembrano presentare le stesse combinazioni di quelli piccoli, ma essi sono del tutto inadatti a qualsiasi misura anche per il fatto che generalmente sono superficialmente ricoperti di una patina nera di ossido di rame.

4) *Blenda di Traversella.*

La blenda è poco comune tanto a Brosso che a Traversella; la si incontra talvolta associata alla pirite, alla dolomite, alla siderite, al quarzo ed alla galena.

⁽¹⁾ *Chalcopyrite crystals from the French Creeck Iron Mines*, Amer. Journ. of science, XL (1890), pag. 207.

⁽²⁾ Min. Mag. 58. (1900), pag. 324.

⁽³⁾ *System of Mineralogy* (1892), pag. 80.

Il suo colore varia dal giallo ranciato al rosso bruno ed al bruno nerastro; i cristalli hanno generalmente dimensioni assai piccole, difficilmente avendo essi un'altezza di 3 o 4 millimetri.

Però mentre, per quanto ho potuto osservare, la blenda di Brosso non presenta grande interesse cristallografico, essendo nei suoi cristalli solamente presenti le $\sigma \{x 111\}$, $\sigma_1 \{x 1\bar{1}1\}$, $d \{110\}$, invece a Traversella si notano talvolta dei cristalli che mostrano un maggiore numero di forme, avendo in essi constatato la presenza delle seguenti: $\sigma \{x 111\}$, $\sigma_1 \{x 1\bar{1}1\}$, $a \{100\}$, $d \{110\}$, $\vartheta_1 \{x 5\bar{1}1\}$, $m \{x 3\bar{1}1\}$, $n_1 \{x 2\bar{1}1\}$, $x_1 \{6\bar{3}2\}$ essendo quest'ultima da considerarsi come nuova.

In alcuni cristalli si ha la combinazione 110, $x 111$, $x 2\bar{1}1$ ed in essi talvolta si osserva uno sviluppo delle singole forme molto regolare per modo che presentano una suddivisione in ottanti alternatamente occupati dalle sole facce $x 111$ oppure da quelle della combinazione 110. $x 2\bar{1}1$.

In altri cristalli più comuni di quelli sopra descritti si ha la combinazione 110, $x 111$, $x 5\bar{2}2$, $x 6\bar{3}2$; in questi cristalli prevalgono sempre le facce 110. La $x 6\bar{3}2$ la osservai in questi cristalli sotto forma di sottili faccette lineari comprese nelle zone $x 5\bar{2}2.110$; però in causa della poca certezza delle misure angolari che mi fu dato di ottenere, debbo, almeno per ora, considerare questa forma come dubbia.

Un terzo tipo di cristalli presenta la combinazione 100, 110, $x 111 x 1\bar{1}1$, $x 5\bar{1}1$, $x 3\bar{1}1$, $x 2\bar{1}1$ le quali forme tutte appariscono abbastanza nitide ad eccezione della $x 2\bar{1}1$; anche in questi cristalli la forma prevalente è rappresentata dalla 110.

I valori da me ottenuti sono i seguenti:

	Valori ottenuti	Valori teorici
$2\bar{1}1.10\bar{1}$	$29^\circ 59' 30''$; 30°	30°
$3\bar{1}1.111$	$29^\circ 27'$	$29^\circ 29' 45''$
$5\bar{1}1.1\bar{1}1$	$38^\circ 53'$	$38^\circ 56' 30''$
$5\bar{2}2.101$	$30^\circ 35'$	$30^\circ 29'$
$5\bar{2}2.2\bar{5}2$	$43^\circ 21'$	$43^\circ 20'$
$5\bar{2}2.5\bar{2}2$	59° circa	$58^\circ 59'$
$6\bar{3}2.5\bar{2}2$	6° circa	$5^\circ 47'$
$6\bar{3}2.101$	25° circa	$24^\circ 48'$

5) Galena di Brosso e Traversella.

È poco abbondante tanto nell'una quanto nell'altra delle dette località; i cristalli possono però assumere delle dimensioni assai grandi e specialmente a Traversella dove non mancano dei cristalli cubici aventi un'altezza che supera i 5 centimetri.

A Brosso i cristalli hanno sempre un aspetto molto semplice essendo costituiti solamente dalla $a\{100\}$ oppure dalla sua combinazione con la $e\{111\}$, prevalendo ora l'una ora l'altra delle dette forme; raramente a queste forme si uniscono la $d\{110\}$ e la $n\{211\}$ rappresentate le une e le altre da facce assolutamente lineari. Abbastanza comuni sono i geminati secondo la legge nella quale è piano di geminazione la 111.

A Traversella è pure comune la 100 e frequentemente pure si osserva la combinazione 100.111; a queste forme si uniscono talvolta due triacisottaedri rispettivamente corrispondenti ai simboli $p\{221\}$ e $\pi\{661\}$ quest'ultimo nuovo per la galena.

Un cristallo alto due centimetri, appartenente alla collezione della Scuola degli Ingegneri, presenta la combinazione 111.100.221 essendo in esso prevalentemente sviluppate le facce 111.

In un piccolo cristallo, pur ottaedrico, da me separato da un esemplare che io raccolsi nell'estate del 1904 e che conteneva, associati alla galena, la blenda, la mesitina ed il quarzo, si ha la combinazione: 111, 100, 221, 661.

Da questo cristallo ottenni i seguenti valori angolari, alcuni dei quali si scostano di qualche poco da quelli teorici in causa della diffusione delle immagini:

	Valori ottenuti	Valori teorici
221.111	15°43'	15°47'30"
221.221	38°48'	38°56'30"
661.111	28°35'	28°32'30"
661.661	13°21'	13°26'

6) Arseniopirite di Brosso e Traversella.

Oltre che in masse compatte, l'arseniopirite trovasi tanto a Brosso che a Traversella in cristalli prismatici che presentano le facce curve e corrispondono alla combinazione $m\{110\}$, $c\{001\}$.



FIG. 3.

Solo a Brosso, ebbi occasione di osservare, associati alla galena, dei piccoli cristalli aciculari di arseniopirite, i quali presentano una maggior complessità di forme, avendo in essi determinato la combinazione $m\{110\}$, $c\{001\}$, $q\{011\}$, $y\{221\}$, essendo quest'ultima forma da considerarsi come nuova (fig. 3).

In questi cristalli è prevalentemente sviluppata la 110; discretamente lo è pure la 221; in alcuni si osservano pure comprese fra la 221 e la 001, delle faccettine lineari appartenenti alla 111; osservai pure alcuni geminati secondo 101.

Le misure angolari che io ottenni sono le seguenti:

	Valori ottenuti	Valori teorici (Dana) ⁽¹⁾
110.110	68°17'	68°13'
011.011	99°45'; 99°48'	99°50'
011.001	49°52'	49°55'
221.001	76°41'; 76°42'	76°44'

7) *Tetraedrite di Traversella.*

Questa specie deve considerarsi come molto rara a Traversella; la incontrai in piccoli cristalli tetraedrici, alti poco più di due millimetri al massimo, associati alla calcopirite ed alla dolomite. In cristalli che raggiungono l'altezza di più di mezzo centimetro apparisce talvolta associata alla magnetite ed alla dolomite negli strati alternanti.

Le forme presenti in essi sono le seguenti: $a\{100\}$, $o\{\chi 111\}$, $o_1\{\chi 1\bar{1}1\}$, $n\{\chi 211\}$, $n_1\{\chi 2\bar{1}1\}$, $\mu_1\{4\bar{1}1\}$, $p\{\chi 221\}$, $d\{110\}$, $\beta\{\chi 322\}$, essendo le combinazioni più comuni le seguenti: $\chi 111$, $\chi 1\bar{1}1$, $\chi 211$, $\chi 2\bar{1}1$; 100, $\chi 111$, $\chi 1\bar{1}1$, $\chi 2\bar{1}1$, $\chi 4\bar{1}1$, $\chi 221$, 110.

La $\chi 322$ la osservai in un cristallo incompleto nel quale solo potei determinare inoltre la presenza delle $\chi 111$ e $\chi 211$.

	Valori ottenuti	Valori teorici
$\chi 211.\chi 111$	19°29'	19°23'15"
$\chi 2\bar{1}1.\chi 111$	61°55'	61°52'
$\chi 4\bar{1}1.\chi 111$	56°59'	57°2'
$\chi 322.\chi 111$	11°22'	11°25'
$\chi 221.\chi 111$	15°49'	15°47'
110. $\chi 111$	35°17'	35°15'52"

8) *Cerussite di Traversella.*

Non molto frequentemente si osservano a Brosso ed a Traversella piccole incrostazioni di cristalli indistinti di cerussite sulla galena. Talvolta però a Traversella si osservano degli esemplari nei quali questi cristalli giungono fino ad una lunghezza di 3 o 4 millimetri e sono dotati di belle facce nitide.

In essi accertai la presenza costante della combinazione $b\{010\}$, $m\{110\}$, $k\{011\}$, $p\{111\}$, a cui frequentemente si aggiunge la $z\{130\}$.

Questi cristalli sono allungati parallelamente alle facce della 010 al solito striate; molto frequenti sono i geminati secondo 110, sebbene si tratti sempre solamente di gruppi bigemini.

⁽¹⁾ *System of Mineralogy* (1892), pag. 97.

I valori angolari da me ottenuti sono i seguenti:

	Valori ottenuti	Valori teorici (Dana) ⁽¹⁾
110.110	117°16'	117°14'10"
130.130	57°18'	57°19'
011.011	71°42'	71°44'
111.111	87°41'30"	87°42'

Essi portano ai seguenti rapporti parametrici:

$$a : b : c :: 0,60960 : 1 : 0,72255$$

molto prossimi a quelli assunti da Dana ⁽¹⁾ e ricavati da Kokscharow ⁽²⁾.

Filologia. — *Su le correnti di demarcazione dei nervi.* Nota del dott. MARIO CHIÒ, presentata dal Socio A. MOSO.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Patologia vegetale. — *Ricerche sopra la batteriosi del fico.* Nota di L. PETRI, presentata dal Socio G. CUBONI.

Recentemente il prof. Cavara ⁽³⁾ ha pubblicato una Memoria sopra una particolare malattia del fico sviluppatasi già da molti anni in Calabria, malattia che si manifesta con l'apparizione di macchie brune sui rami, i quali poi disseccano verso l'estremità, mentre le radici si presentano perfettamente sane. Sezioni dei rami ammalati mostrano, in corrispondenza delle macchie brune, porzioni di tessuto legnoso necrosato di un color ocraceo più o meno scuro. L'esame microscopico mostra le trachee ripiene di batteri, i quali invadono anche il parenchima del legno, la zona cambiale e il parenchima corticale dando origine a grandi cavità lisigeniche.

L'autore ha isolato il microrganismo ritenuto causa delle alterazioni sopra indicate e ne riporta i caratteri culturali. Esso è un batterio e forma colonie vischiose, di color giallo sopra agar-agar, gelatina, patate; la gelatina è fusa lentamente. È strettamente aerobio.

⁽¹⁾ *System of Mineralogy*, 1892, pag. 286.

⁽²⁾ *Materialien zur Mineralogie Russlands*, VI (1870), pag. 100.

⁽³⁾ Cavara F., *Batteriosi del Fico*. Atti dell'Acc. Gioenia di Sc. Nat. in Catania, Ser. 4, vol. XVIII. Cfr. anche Rivista di Patologia vegetale, anno I, n. 1 e Lopriore G. *Batteriosi del Fico* in Nuova Rassegna, Catania, anno XIV, fasc. 3, 1906.

È mobile, ma la replicata applicazione del metodo di Loeffler non ha mostrato all'autore ciglia vibratili ⁽¹⁾. Temperatura *optimum* 15°C. Sporifica nei substrati colturali per impoverimento di acqua o di materiali nutritizi.

Questo batterio si raggruppa in zooglee più o meno grandi, lobulate o botrioidi che si dissolvono poi in singoli individui. Provvisoriamente il batterio isolato è chiamato *Bacterium Fici* Cav.

I tentativi di riproduzione artificiale della malattia mediante inoculazioni del *B. Fici* in piante sane hanno dato per ora risultati negativi. L'autore è di opinione che l'infezione possa avvenire per ferite ai rami o asportazione di foglie o dei primi siconi.

Sino dall'aprile dello scorso anno ed a varie riprese la Stazione di Patologia vegetale riceveva dal prof. L. A. Casella della R. Scuola pratica di Agricoltura in Cosenza numeroso materiale riguardante una malattia che da 9 anni si manifesta nei ficheti di alcune località di quella provincia (territorio di Rota Greca e Mottafollone).

Le ricerche eseguite su tale materiale conclusero trattarsi di batteriosi ⁽²⁾ e concordano in gran parte coi risultati suesposti ottenuti dal prof. Cavara.

I rami giovani sono di preferenza attaccati mostrando macchie brune longitudinali negl'internodi e più raramente trasversali in corrispondenza dei nodi.

La parte annerita si appiattisce e talvolta s'infossa a guisa di solco, gli strati peridermici si screpolano e gradatamente il ramo secca del tutto.

Il buono stato delle radici nelle piante ammalate oltre che dall'esame diretto è dimostrato dal fatto che gli alberi, i quali hanno la maggior parte delle foglie distrutte, emettono nuovi germogli perfettamente sani più in basso.

Questa malattia è conosciuta dai coltivatori col nome di « malattia del ragno » denominazione che indica però anche altri malanni del fico.

Essa attacca di preferenza i fichi *progiotti* e i primaticci (in vernacolo *culumbre*) che fruttificano alla fine di giugno ⁽³⁾.

Come già ha concluso il prof. Cavara (l. c.) è assolutamente da escludersi che la causa prima della malattia possa essere l'*Hypoborus Fici* Erich., anche nel senso di eventuale veicolo dei batteri. Moltissimi dei rami ammalati, che ho potuto esaminare, erano esenti da questo insetto che d'altra parte abbonda nei ficheti delle Puglie dove, per quante ricerche abbia fatto, non ho mai trovato un caso di batteriosi.

⁽¹⁾ Gli insuccessi molte volte avuti col metodo di Loeffler dipendono da impurità del tannino e del solfato di ferro adoperati pel bagno mordente. Io adopero con buon successo i prodotti di Schuchardt (Goerlitz).

⁽²⁾ Il prof. Casella ha già pubblicato nella Nuova Rassegna di Catania (anno XIV, fasc. 2) la risposta della R. Stazione di Patologia vegetale alla sua lettera (8 aprile 1905).

⁽³⁾ Notizie tolte da lettera del prof. L. A. Casella (18 agosto 1905).

Le foglie dei rami ammalati che si mostrano qua e là ingiallite, poste in camera umida, dopo 14-20 ore, danno origine sulla pagina inferiore a colonie rilevate di color giallo, costituite da un batterio che presenta caratteri simili a quelli descritti dal prof. Cavara e che costantemente isolai dal legno necrosato di tutti i campioni inviatimi. Usando come materiale di semina per le piastre della semplice raschiatura superficiale della pagina inferiore delle foglie, anche senza tenerle in camera umida, ho potuto isolare lo stesso microrganismo.

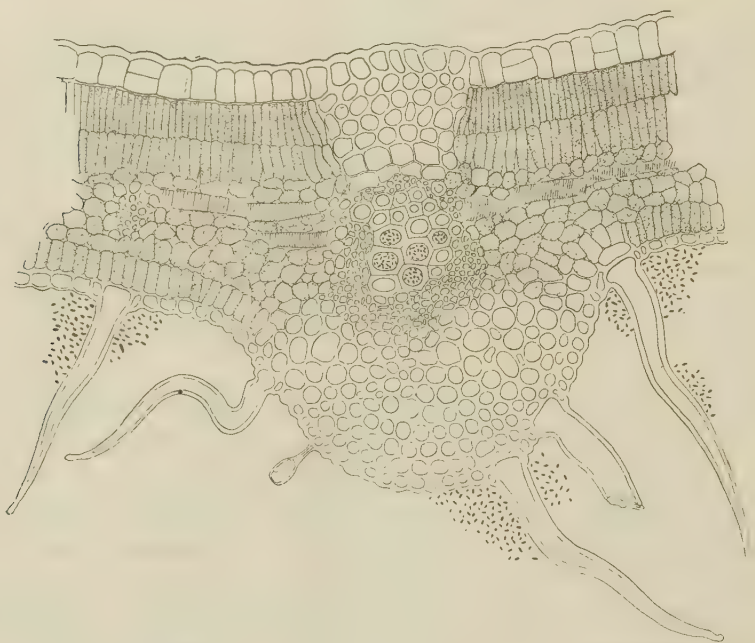


FIG. 1. — Porzione di una sezione trasversa di una foglia di fico. Batteri nelle tracheidi della nervatura e intorno ai peli epidermici.

Simile prova tentata sopra foglie sane non ha mai dato sviluppo nelle piastre a colonie del batterio in questione.

L'esame microscopico delle sezioni che corrispondono al punto del massimo ingiallimento del lembo fogliare, mostra la presenza del solito batterio formante piccole colonie intorno ai peli epidermici della pagina inferiore. Resta per tal modo dimostrato come *sulla superficie esterna delle foglie dei rami ammalati si trovi lo stesso microrganismo dei vasi del legno dei rami stessi.*

Le cavità stomatiche si presentano prive di batteri che si sviluppano invece numerosi nelle trachee e tracheidi delle nervature anche secondarie.

La presenza dei batteri all'esterno della foglia può interpretarsi o come uno stadio iniziale dell'infezione oppure come il risultato di una fuoriuscita dei batteri dai tessuti necrosati della foglia nella quale si sarebbero diffusi dai rami attraverso i vasi.

Quale sia la via che i batteri seguirebbero tanto nel primo che nel secondo caso non ho potuto ancora precisare; l'aver trovato l'epidermide senza soluzioni di continuità anormali e le cavità stomatiche prive di batteri non costituisce per ora un dato da ritenersi per definitivo, necessitando altre e numerose ricerche eseguite su materiale fresco. Le colture dimostrando l'identità del batterio esterno con quello delle tracheidi delle nervature fanno presupporre come sicuro un passaggio di quest'ultimo attraverso l'epidermide della foglia.

Come questo passaggio avvenga e in qual senso per adesso lo ignoro completamente. Sono però di opinione che l'infezione abbia principio nelle foglie; anche il prof. Cavara (l. c. pag. 17) del resto non esclude questa possibilità:

« Certamente il modo di irradiarsi del processo patologico, quale risulta dall'esame anatomico, e cioè la presenza di focolai nella profondità del cilindro legnoso, talvolta quasi a contatto del midollo, il trovarsi anche dei vasi singoli infarciti di zooglee batteriche, mentre il cir-
« costante parenchima non presentasi ancora invaso, rende assai verosimile
« la ipotesi che il sistema conduttore e più precisamente i grandi vasi sieno
« stati il veicolo del microrganismo patogeno, qualora tale sistema conduttore sia venuto in qualche organo aereo esposto agli agenti esterni ».

Nella mia opinione mi conferma poi il fatto, già osservato dai coltivatori stessi, che i rami giovani sono i primi attaccati, in secondo luogo l'esame anatomico dimostra più antica l'infezione del tessuto fibrovascolare della foglia. Infatti le sezioni dei rami ammalati eseguite in corrispondenza dei nodi mostrano alterazioni ben più profonde di quelle che si riscontrano nelle regioni internodali sottostanti. Mentre in quest'ultime per la massima parte la zona cambiale è ancora sana e le cavità lisigeniche si presentano solo in corrispondenza del libro molle, le sezioni corrispondenti ai nodi prossimi all'estremità apicale mostrano la zona cambiale completamente distrutta e grosse ed irregolari cavità nel parenchima corticale; specialmente lungo il percorso delle traccie fogliari la distruzione dei vari tessuti è al massimo grado.

Ora tutto ciò è certamente del più grande interesse nella eventualità di tentativi di una cura preventiva della malattia.

Il batterio che ho isolato dai rami e dalle foglie ammalate, sino dalla prima volta che mi pervenne tale materiale da Cosenza, deve essere riportato senza dubbio alla stessa specie cui appartiene quello isolato dal prof. Cavara, in ogni modo esso è sicuramente l'agente delle alterazioni descritte

poichè inoculato in piante sane riproduce la malattia in tutti i suoi caratteri.

I dati diagnostici principali sono: colonie prima bianche poi gialle-lutescenti tanto in agar-agar (con aggiunta di peptone e glucosio 1 %) che su gelatina con formazione dapprima nella parte centrale e poi anche nella periferica delle colonie, di agglomerati di capsule più o meno grosse con uno o più batteri inclusi che danno origine in uno stadio più avanzato di moltiplicazione a zooglee allungate ovali uniche o multiple (corrispondenti alle zooglee botrioidi di Cavara) (fig. 2). La gelatina è fusa fin dal 2° giorno ad



FIG. 2. — Zooglee d'*Ascobacterium luteum* Babès (da coltura in agar).

imbuto. Il latte non è coagulato ed ha reazione neutra. La laccamuffa non è ridotta. La soluzione di peptone dà una leggiera ed incostante reazione dell'indolo. I nitrati non sono ridotti, almeno in modo apprezzabile. È mobile ed è provvisto di 4-5 ciglia lunghe 6-8 volte il corpo (metodi di Loeffler e Van Ermengen).

Non forma spore coltivato su carote, su zucche, su mucillagini di semi di lino o di altea.

Le colture recenti o di lunga data su questi substrati esposte per mezz'ora a 70°C. sono rimaste sempre completamente sterilizzate.

Si notano spessissimo nelle colture forme d'involuzione vacuolate, talvolta con un vacuolo centrale che assume grandi dimensioni riducendo la parte colorabile del plasma a due porzioni apicali.

Corrispondono, morfologicamente, queste forme d'involuzione a grosso vacuolo centrale alle forme bisporulate del prof. Cavara? ⁽¹⁾.

Il fatto, verificato da questo autore, del conservarsi inalterata la vitalità dei batteri per molti mesi in colture disseccate non implica la formazione di spore o di germi speciali resistenti. Tutto dipende dalle condizioni nelle quali l'essiccamento si è compiuto.

Servendomi delle colture pure su agar peptonizzata e glucosata (1 %) ho proceduto alle prove di riproduzione artificiale della malattia.

Porzioni della colonia batterica, sviluppata da poco tempo lungo la stria d'innesto nei tubi, venivano spappolate in 2 cc. di acqua distillata previamente sterilizzata,

Le inoculazioni furono eseguite con una piccola siringa di Pravaz, pure sterilizzata, introducendo l'ago nel foro fatto in precedenza (per lasciare sgorgare il lattice) in corrispondenza di un nodo, dopo di averne distaccato la foglia. La ferita veniva chiusa con paraffina.

Queste inoculazioni furono eseguite il 20 aprile 1905 sopra una pianta di fico perfettamente sana dell'orto sperimentale annesso al Museo agrario. Il 18 maggio dello stesso anno i rami inoculati mostravano le gemme disseccate e le sezioni eseguite anche a 15 cm. dal punto d'inoculazione (verso la base del ramo) presentavano le trachee completamente ripiene di batteri, con produzione di gomma, tilli e imbrunimento delle pareti. Il batterio isolato da questi rami si manifestava nelle colture identico a quello che era stato inoculato.

Il prof. Cavara nello studio sul riferimento sistematico di questo batterio pone avanti l'ipotesi che altre batteriosi già conosciute possano essere prodotte da forme e varietà di un sol tipo specifico adattatesi a vita parassitaria nelle varie piante colpite. Sarebbe certamente molto importante anche dal lato dell'eziologia di molte malattie d'origine batterica stabilire nettamente i rapporti sistematici delle varie forme patogene, ed è per questa ragione che credo opportuno aggiungere alcune parole intorno a tale questione, ripromettendomi di far conoscere in una Memoria apposita il risultato di ricerche che attualmente ho in corso. I caratteri culturali ora descritti e in

⁽¹⁾ La formazione di due spore in un'unica cellula batterica è un fatto assai raro ed è solo spiegabile ammettendo (Schaudinn, Migula) un principio di divisione cellulare prima della formazione delle spore. In quelle poche specie dove questo fatto si verifica le cellule a due spore sono accompagnate del resto anche da quelle a una sola spora. Ammesso pure che per il *Bacterium Fici* il prof. Cavara abbia accertato cellule a due spore occorreva, per essere dimostrativo, uno studio più particolareggiato; ma l'autore stesso sembra non essere molto sicuro che si tratti di vere spore perchè nella descrizione aggiunge sempre a questa parola l'altra, di *germi*, di senso più lato. La cellula a due spore che riporta alla fig. 10 d, devesi a parer mio, considerare come una forma d'involuzione nella quale il citoplasma per un processo di autolisi è ridotto alle due porzioni polari.

gran parte quelli esposti dal prof. Cavara per l'agente della malattia del fico, coincidono perfettamente con quelli presentati dall'*Ascobacterium luteum*, specie studiata per la prima volta da Babès ⁽¹⁾ il quale ne fece anzi il rappresentante tipico del nuovo genere *Ascobacterium*, caratterizzato dal fatto che in determinate condizioni di vita i singoli individui appaiono contenuti in una grossa massa ovale, gelatinosa, simile a un asco. Probabilmente questo stesso batterio era stato isolato altre volte, data la sua diffusione, ma forse mai aveva richiamato l'attenzione dei batteriologi. Certo è che da quando Babès l'ebbe isolato dall'aria del suo laboratorio e dalle acque della Dumbiwtza (Budapest) molte altre volte questo microrganismo è stato isolato, ma descritto però quasi sempre sotto altro nome, soltanto attualmente è possibile identificarlo dopo la diagnosi accurata di Babès ⁽²⁾.

L'*Ascobacillus citreus* di Uuna e Tommasdi ⁽³⁾, isolato dalla pelle dell'uomo in un caso di eczema seborroico, probabilmente rientra nella stessa specie. Nel 1903 io stesso ho descritto un bacillo capsulato (*B. capsulatus Trifolii*) ⁽⁴⁾ il quale pure deve essere riportato a questa stessa specie. Come *Ascobacillus Sacchari* Smith ⁽⁵⁾ descrive un bacillo che egli ha trovato associato alla *Pseudomonas vascularum* nella gommosi della canna da zucchero, dai caratteri culturali descritti dall'autore non si può distinguere questa specie dall'*Ascobacterium luteum*.

Peglion ⁽⁶⁾ ha isolato tanto dal Gelso come dalla Canapa, affetti da batteriosi, due bacilli che egli ritiene molto simili ⁽⁷⁾ con caratteri culturali che coincidono con quelli della specie di Babès. Anche Comes ⁽⁸⁾ certamente deve aver veduto questo batterio nei tessuti necrosati del fico, egli parla di ricca massa di zooglee, e il suo *B. gummis*, in parte, è certamente sinonimo dell'*Ascobacterium luteum*.

Cavara ⁽⁹⁾ nel 1897 ha isolato da tralci di vite ammalati un bacillo

⁽¹⁾ Cornil et Babès, *Les Bactéries*, 3^e édit., 1890, I, pp. 155-58, figg. 54, 55.

⁽²⁾ Anche Macé (*Traité pratique de Bactériologie*, 4^e édit., 1901, pag. 1018, pl. XXXI) ne dà un'esatta descrizione; Thiry nel suo laboratorio l'ha isolato da un cavallo morvoso insieme al bacillo della morva.

⁽³⁾ Monatshefte für probat. Dermatologie, Bd. IX, pag. 60.

⁽⁴⁾ Nuovo Giornale Botan. Ital., anno 1903.

⁽⁵⁾ *The gummosis of the sugar-cane* (Centrabl. f. Bakt. u. Parass. II Abt. Bd., IX, 1902, pag. 806).

⁽⁶⁾ *Bacteriosi del Gelso* (St. agr. sp. XXX, 1897, p. 93; *Bacteriosi della Canapa* (R. C. R. Ac. Lincei, XI, 2^o sem. 1902, pp. 32-34 e in Malpighia, anno X.

⁽⁷⁾ Si tratta del *Bacillus Cubonianus* Macchiati, sinonimo del *Bacterium Mori* Boyer et Lambert.

⁽⁸⁾ *Sulla gommosi dei fichi* (Atti del R. Ist. d'incoragg., Napoli, 1884.

⁽⁹⁾ *Intorno alla eziologia di alcune malattie di piante coltivate* (St. agr. sp. XXX, 1897, pag. 482.

a zooglee che l'autore stesso ⁽¹⁾ ritiene molto simile se non identico a quello della batteriosi del fico. Peglion ⁽²⁾ recentemente ha isolato dai tubercoli della rognà dell'Oleandro un bacillo, del quale ha potuto studiare il comportamento nelle colture e che si presenta identico a quello mostrato dal bacillo del fico, anzi inoculato in rami di fico perfettamente sani dà origine ad alterazioni simili a quelle caratteristiche della batteriosi studiata da Cavara. La prova se il bacillo del fico inoculato nell'Oleandro riproduca la rognà non ha dato per ora risultati soddisfacenti.

Savastano ⁽³⁾, Smith ⁽⁴⁾, Berlese ⁽⁵⁾ hanno isolato dai tubercoli dell'olivo un bacillo a colonie gialle che io stesso ho potuto studiare e che presenta caratteri culturali identici a quelli dell'*Ascobacterium luteum*; il bacillo che costantemente trovasi nel tubo digerente della mosca olearia rientra pure nei limiti di questa specie. Una batteriosi delle foglie di Geranio è pure causata dallo stesso bacillo.

Uno studio comparato di tutte queste forme potrà forse porre in evidenza alcune minime differenze nel comportamento sui mezzi culturali; forse si tratta di caratteri molto secondari tali da costituire non delle differenze specifiche, ma solo delle deviazioni leggere da un tipo unico, determinanti delle varietà o razze di una stessa specie.

In ogni modo resta da ben definire queste differenze e soprattutto la specificità di questo microrganismo nella produzione delle alterazioni patologiche dove si ritrova. La sua ubiquità desta il dubbio che non si tratti altro che di un saprofita molto diffuso che solo in casi eccezionali possa diventare patogeno per le piante. Questo è quanto potranno porre in luce ulteriori ricerche.

(1) *Batteriosi del fico* (Atti dell'Acc. Gioenia di Sc. Mat. Catania, ser. 4^a, vol. XVIII.

(2) *La rognà o tubercolosi del Nerium Oleander* (Rend. R. Acc. Lincei, vol. XIV, 2° sem. 1905, pp. 462-63).

(3) *Il Bacillo della tubercolosi dell'Oливо* (Rend. R. Acc. Lincei, vol. V, 2° sem. 1889, pag. 92).

(4) Smith E. F., *Some observations on the biology of the olive-tubercle organism* (Centralbl. f. Bakt. (II Abt.), 1905, pp. 198-200, una tav.). L'autore ritiene questo bacillo quale impurità.

(5) Berlese Am., *Gravi alterazioni batteriche dell'Oливо* (Riv. di Patologia vegetale, nno I, n. 4, pp. 58-59 (originale) L'autore, il quale mi ha comunicato le colture, ritiene questo bacillo quale causa dei tubercoli isolati che si formano per infezione delle gemme o delle cicatrici fogliari.

